EINE METHODE ZUR GENERATION LOKALER PSEUDOPOTENTIALE UND IHRE ANWENDUNG AUF DIE BERECHNUNG DER ELEKTRONISCHEN STRUKTUR KRISTALLINEN NIOBIUMS, SELENS UND TELLURS

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Thomas Starkloff
aus Darmstadt

Marburg 1977

1978

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546010_0080

EINE METHODE ZUR GENERATION LOKALER PSEUDOPOTENTIALE UND IHRE ANWENDUNG AUF DIE BERECHNUNG DER ELEKTRONISCHEN STRUKTUR KRISTALLINEN NIOBIUMS, SELENS UND TELLURS

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Thomas Starkloff
aus Darmstadt

Marburg 1977

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als

Dissertation angenommen:	15. 12. 1977
Tag der mündlichen Prüfung:	12. 1. 1978
Berichterstatter:	Prof.Dr. P.Thomas
Mitberichterstatter:	Prof. J.D.Joannopoulos (M.I.T.)

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Kurze Einführung in die Pseudopotential-Theorie	3
2.1	Die OPW-Methode	3
2.2	Modell-Pseudopotentiale	9
2.3	Die empirische Pseudopotential-Methode (EPM)	10
2.4	Selbstkonsistente Pseudopotential-Bandrechnungen	11
3.	Selbstkonsistente lokale Pseudopotentiale	14
3.1	Methode zur Generation selbstkonsistenter lokaler Pseudopotentiale im freien Atom	14
3.2	Ergebnisse der Methode für verschiedene Elemente	21
3.3	Lokale Pseudopotentiale für d-Band-Metalle und ihre Demonstration in kristallinem Nb	30
4.	Anwendung der Theorie selbstkonsistenter Pseudopotentiale auf trigonales Se und Te	37
4.1	Trigonales Se	37
4.1.1	Vergleich mit SCOPW	38
4.1.2	Kristalliner "transition state" und Austauschpotential	42
4.1.3	Die Druckabhängigkeit der Reflektivität	46
4.2	Trigonales Te	53
4.2.1	Elektronische Struktur	53
4.2.2	Reflektionsspektren	55
4.2.3	Dielektrische Funktionen	57
4.3	Die elektronische Struktur von trigonalem Se und Te in der Nähe der Phasenübergänge	63
5.	Zusammenfassung	72
	Literaturverzeichnis	74

1. Einleitung

Während die klassischen Methoden zur Berechnung der elektronischen Struktur geordneter Festkörper (OPW-"orthogonalized plane wave"-Methode, APW-"augmented plane wave" -Methode, KKR-"Korringa-Kohn-Rostocker" - Methode) im Prinzip bereits vor über 30 Jahren bekannt waren, wurden wegen des mit ihnen verbundenen hohen numerischen Aufwandes praktische Bandstrukturrechnungen erst mit der Verfügbarkeit digitaler Computer gegen Ende der fünfziger Jahre ansatzweise möglich. So ist es wohl kein Zufall, daß die ersten Ansätze zu der wesentlich weniger Rechenaufwand fordernden Pseudopotentialmethode auch aus dieser Zeit stammen [1-3]. Diese Disparität im Aufwand zwischen den oben aufgeführten 'first principles'-Methoden und den auf der Pseudopotential-Theorie basierenden Rechnungen ist trotz der rapiden Aufwärtsentwicklung in der Leistung elektronischer Rechengeräte auch heute noch von großer Bedeutung. Dies rührt zum großen Teil von den gestiegenen Ansprüchen an die Bandtheorie her. So ist insbesondere die Selbstkonsistenz in den letzten Jahren zu einem nahezu unverzichtbaren Bestandteil aller Bandrechnungen geworden. Ein selbstkonsistentes Kristallpotential kann mit der Pseudopotentialmethode mit drastisch geringerem Aufwand erreicht werden als mit zur kristallinen Selbstkonsistenz getriebenen OPW- oder gar APW " first principles"-Rechnungen. Um die kristalline Selbstkonsistenz einer Pseudopotentialbandrechnung jedoch überhaupt physikalisch sinnvoll werden zu lassen, ist die Verwendung realistischer physikalischer Ionenpseudopotentiale unerläßlich.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einer Weiterentwicklung der Pseudopotential-Theorie, die es erlaubt, solche realistischen Ionenpseudopotentiale zu erzeugen, die darüberhinaus noch einfach und lokal sind. Die entwickelte Methode erlaubt es, erstmals auch lokale Pseudopotentiale für d-Band Metalle herzustellen. Die Methode wird überprüft durch die Verwendung der atomaren oder Ionenpseudopotentiale in Berechnungen der elektronischen Struktur kristallinen Niobiums bzw. in selbstkonsistenten Bandrechnungen der trigonalen Konfigurationen von Selen und

Tellur. Die Rechnungen an Se und Te dienen außerdem dem Zweck, jüngere Messungen der Druckabhängigkeit der optischen Eigenschaften zu erklären.

Die Arbeit gliedert sich in mehrere Abschnitte. Zunächst wird im zweiten Kapitel eine kurze Übersicht über die Grundlagen und die bisherige Entwicklung der Pseudopotential-Theorie gegeben. Kapitel 3 beschäftigt sich dann ausführlich mit der erwähnten Methode zur Generation realistischer lokaler Pseudopotentiale für das freie Ion bzw. Atom. Im gleichen Kapitel wird auch die Anwendung dieser Potentiale auf das Übergangsmetall Niobium dargestellt. Die Anwendung der selbstkonsistenten Pseudopotentialmethode auf trigonales Se und Te ist Gegenstand von Kapitel 4. In Kapitel 5 werden die wichtigsten physikalischen Ergebnisse der Arbeit kurz zusammengefaßt.

Wesentliche Ergebnisse dieser Arbeit sind auch in den im Literaturverzeichnis mit einem Stern gekennzeichneten Veröffentlichungen enthalten.

2. Kurze Einführung in die Pseudopotential-Theorie

Pseudopotentiale sind ihrem Wesen nach effektive Potentiale, die für die realen Potentiale substituiert werden, um eine einfachere mathematische Handhabung des physikalischen Problems zu erreichen. Notwendige Bedingung hierbei ist, daß die Verwendung von Pseudopotentialen keine oder nur vernachlässigbar kleine Unterschiede in der Beschreibung des physikalischen Systems verursacht, wenn verglichen mit der Beschreibung, die die wirklichen Potentiale benutzt. Die Verwendung von Pseudopotentialen zur Beschreibung der elektronischen Struktur von kristallinen Festkörpern basiert auf der Methode der "orthogonalized plane waves" (OPW) [4-6].

2.1 Die OPW-Methode

Die OPW-Methode ist ein Verfahren zur Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung für den Kristall

$$H\,\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}}\,\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \qquad (1)$$

mit

$$H = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V(\vec{r}) \,. \qquad (2)$$

Da eine Entwicklung der kristallinen Wellenfunktion $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ in ebenen Wellen wegen der durch die schnellen Oszillationen von $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ in der Nähe der Kernorte notwendig werdenden hohen Fourier-Komponenten für praktische Zwecke ausscheidet, entwickelte Herring [4] $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ nach Basisfunktionen, die diese 'core'-Oszillationen inkorporieren. Diese Basisfunktionen, die OPWs, entstehen aus ebenen Wellen, die durch Subtraktion einer entsprechenden Linearkombination von 'core'-Funktionen ψ_c auf <u>allen</u> 'core'-Funktionen orthogonalisiert werden:

$$|OPW,\vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}}\,e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \sum_c \beta_c(\vec{k})\,|\psi_c\rangle \,. \qquad (3)$$

V ist das Normalisierungsvolumen. Die Koeffizienten $\beta_c(\vec{k})$ folgen aus der Orthogonalitätsbedingung

$$\langle \psi_c \mid OPW, \vec{k} \rangle = 0 = \langle \psi_c \mid PW, \vec{k} \rangle + \beta_c(\vec{k}) \qquad (4)$$

als

$$\beta_c(\vec{k}) = -\langle \psi_c \mid \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \rangle = -\langle \psi_c \mid PW, \vec{k} \rangle \qquad (5)$$

Substituiert man nun mit

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{n'=1}^{n_o} a_{n'}(\vec{k}) \mid OPW, \vec{k} + \vec{G}_{n'} \rangle \qquad (6)$$

in (7) und multipliziert mit $\langle OPW, \vec{k} + \vec{G}_n \mid$, erhält man ein System von $n_o' = n_o$ Gleichungen für die Entwicklungskoeffizienten $a_{n'}(\vec{k})$

$$\sum_{n'} a_{n'}(\vec{k}) \langle OPW, \vec{k}+\vec{G}_n \mid H - E \mid OPW, \vec{k} + \vec{G}_{n'} \rangle = 0, \qquad n = 1 \ldots n_o \qquad (7)$$

mit

$$\langle OPW, \vec{k}+\vec{G}_n \mid H - E \mid OPW, \vec{k}+\vec{G}_{n'} \rangle =$$

$$\frac{\hbar^2 (\vec{k}+\vec{G}_n)^2}{2m} \delta_{\vec{G}_n \vec{G}_{n'}} + V_{\vec{G}_n - \vec{G}_{n'}} + \sum_c \beta_c^*(\vec{k}+\vec{G}_n)\, \beta_c(\vec{k}+\vec{G}_{n'}) (E - E_c) \qquad (8)$$

E ist die Energie des 'core'-Zustandes ψ_c. Um die Eigenwerte E (k) zu erhalten, muß die durch Substitution von (8) in (7) hervorgehende Sekulargleichung

$$\det \left\{ \left(\frac{\hbar^2 (\vec{k}+\vec{G}_n)^2}{2m} - E \right) \delta_{\vec{G}_n \vec{G}_{n'}} + V^{OPW}_{\vec{G}_n - \vec{G}_{n'}} \right\} = 0 \qquad (9)$$

mit

$$V^{OPW}_{\vec{G}_n - \vec{G}_{n'}} = V_{\vec{G}_n - \vec{G}_{n'}} + \sum_c \beta_c^*(\vec{k}+\vec{G}_n)\, \beta_c(\vec{k}+\vec{G}_{n'}) (E - E_c) \qquad (10)$$

gelöst werden. Durch Substitution von (5) läßt sich (10) umschreiben zu

$$V^{OPW}_{\vec{G}_n - \vec{G}_{n'}} = V_{\vec{G}_n - \vec{G}_{n'}} + \sum_c (E - E_c) \langle PW, \vec{k}+\vec{G}_n | \psi_c \rangle \langle \psi_c | PW, \vec{k}+\vec{G}_{n'} \rangle$$

$$= \langle PW, \vec{k}+\vec{G}_n | \{ V(\vec{r}) + \sum_c (E - E_c) | \psi_c \rangle \langle \psi_c | \} | PW, \vec{k}+\vec{G}_{n'} \rangle \qquad (11)$$

$$= \langle PW, \vec{k}+\vec{G}_n | \; V^{OPW}_{PS}(\vec{r}, \vec{r}') | PW, \vec{k}+\vec{G}_{n'} \rangle .$$

Dies bedeutet, daß (9) auch als die durch ebene Wellen dargestellte Sekulargleichung des Schrödinger-Problems

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V^{OPW}_{PS}(\vec{r}, \vec{r}') \right) \Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}} \, \Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \qquad (12)$$

mit dem effektiven, nichtlokalen Pseudopotential $V^{OPW}_{PS}(\vec{r}, \vec{r}')$ interpretiert werden kann. Es ist wichtig festzuhalten, daß per definitionem (12) dieselben Eigenwerte hat wie die ursprüngliche Schrödinger-Gleichung (1) mit dem lokalen Potential $V(\vec{r})$. Die in (12) enthaltene Pseudowellenfunktion $\Phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ kann durch die Wellenfunktion $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ und eine Linearkombination von 'core'-Funktionen ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} \Phi &= \sum_n a_n | PW, \vec{k}+\vec{G}_n \rangle \\ &= \sum_n a_n \left(| OPW, \vec{k}+\vec{G}_n \rangle - \sum_c \beta_c (\vec{k}+\vec{G}_n) \psi_c \right) \\ &= \psi + \sum_c \sum_n \langle \psi_c | PW, \vec{k}+\vec{G}_n \rangle \psi_c \\ &= \psi + \sum_c | \psi_c \rangle \langle \psi_c | \Phi \rangle \end{aligned} \qquad (13)$$

oder

$$\psi = \Phi - \sum_c | \psi_c \rangle \langle \psi_c | \Phi \rangle . \qquad (14)$$

Phillips und Kleinman [1,2] zeigten, daß durch Substitution von (14) in (1) die Schrödinger-Gleichung (12) direkt abgeleitet werden kann.

$$
\begin{aligned}
0 &= \left(-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V - E\right)\Psi \\
&= \left(-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V - E\right)\Phi - \sum_c (E_c - E)\,|\Psi_c\rangle\langle\Psi_c|\Phi\rangle \\
&= \left(-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V - E - \sum_c (E_c - E)\,|\Psi_c\rangle\langle\Psi_c|\right)|\Phi\rangle \\
&= \left(-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V_{PS}^{OPW} - E\right)\Phi .
\end{aligned}
\qquad (15)
$$

Gleichung (15) demonstriert die grundlegende Idee des Pseudopotential-Konzepts. Wirkliches Potential und wirkliche Wellenfunktion korrespondieren zu Pseudopotential und Pseudowellenfunktion. Das Pseudopotential ist ein effektives Potential, dessen niedrigste Eigenlösungen die Valenzzustände sind. Dies bedeutet, daß das Pseudopotential den tiefen Teil des Potentials innerhalb des ' cores ' nicht enthält und deshalb die Pseudowellenfunktion Φ die ' core '-Oszillationen nicht enthält und somit ohne Probleme in ebene Wellen entwickelt werden kann.

Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß Φ durch (15) nicht eindeutig definiert ist, da jedes Hinzufügen einer willkürlich gewählten Linearkombination von ' core '-Funktionen zu (13) die Gleichung (15) ebenfalls befriedigen wird. Daraus folgt, daß das Pseudopotential (11) ebenfalls nicht eindeutig determiniert ist.

Cohen und Heine [6] untersuchten den Pseudopotential-Operator $V_{PS}^{OPW}(\vec{r},\vec{r}')$ durch Anwendung auf eine Pseudowellenfunktion $\Phi(\vec{r})$:

$$
\begin{aligned}
V_{PS}^{OPW}(\vec{r},\vec{r}')\,\Phi(\vec{r}) &= V(\vec{r})\,\Phi(\vec{r}) + \sum_c (E - E_c)\,\Psi_c(\vec{r}) \int \Psi_c^*(\vec{r}')\,\Phi(\vec{r}')\,d^3r' \\
&= V(\vec{r})\,\Phi(\vec{r}) + \sum_c \Psi_c(\vec{r}) \int \left[(E - H)\,\Psi_c^*(\vec{r}')\right]\Phi(\vec{r}')\,d^3r' \\
&= V(\vec{r})\,\Phi(\vec{r}) + \sum_c \Psi_c(\vec{r}) \int \Psi_c^*(\vec{r}')\left(E + \frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} - V(\vec{r}')\right)\Phi(\vec{r}')\,d^3r' .
\end{aligned}
\qquad (16)
$$

Die zunächst unbestimmte Pseudowellenfunktion $\Phi(\vec{r})$ wird so gewählt, daß der Erwartungswert der kinetischen Energie minimal wird. Das Resultat ist eine

sehr glatte Wellenfunktion $\phi(\vec{r})$. Da die (Valenz-) Eigenenergie E ebenfalls vergleichsweise klein ist, wird der Integrand in (16) für kleine $\vec{r}'$ von $V(\vec{r}')$ dominiert:

$$V_{PS}^{OPW}(\vec{r},\vec{r}')\,\phi(\vec{r}) \simeq V(\vec{r}) - \sum_c \psi_c(\vec{r}) \int \psi_c^*(\vec{r}')\, V(\vec{r}')\, \phi(\vec{r}')\, d^3r' \quad (17)$$

Der zugehörige Pseudopotential-Operator ist dann gegeben durch

$$\begin{aligned} V_{PS}^{OPW}(\vec{r},\vec{r}') &\simeq V(\vec{r}) - \sum_c |\psi_c(\vec{r})\rangle\langle\psi_c(\vec{r}')|V(\vec{r}')| \\ &= V(\vec{r}) \left[\delta(\vec{r},\vec{r}') - \sum_c |\psi_c\rangle\langle\psi_c|\right] . \end{aligned} \quad (18)$$

Gleichung (18) wird als die Cohen-Heine-Form des OPW-Pseudopotentials bezeichnet. Es wird deutlich, daß innerhalb eines gewissen 'core'-Radius das effektive Potential V_{PS}^{OPW} nahezu verschwindet (Fig. 1a), wenn die 'core'-Funktionen ψ_c ein vollständiges Funktionensystem bilden. In anderen Worten: das wirkliche Potential $V(\vec{r})$ und der nichtlokale repulsive zweite Summand in (18) heben sich gegenseitig weg entsprechend dem Grade der Vollständigkeit der 'core'-Zustände. Diese 'cancellation rule' ist der eigentliche Grund für den Erfolg der Pseudopotential-Methode, da im allgemeinen schon eine sehr kleine Anzahl von 'core'-Funktionen nahezu vollständig ist.

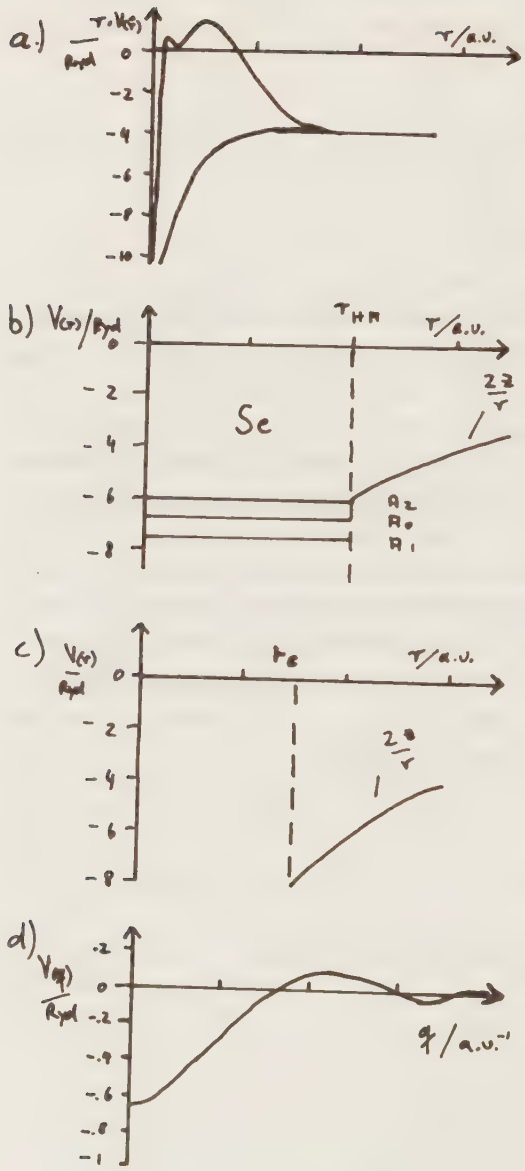

Fig.1: Verschiedene Pseudopotentiale

2.2 Modell-Pseudopotentiale

Da der im vorhergehenden Abschnitt geschilderte Prozeß der Berechnung einer Bandstruktur mit dem Energie- und Drehimpulsabhängigen OPW-Pseudopotential (11) auch ohne die Forderung nach Selbstkonsistenz des Kristallpotentials numerisch schon sehr aufwendig ist, haben verschiedene Autoren die Entwicklung von einfachen Modell-Pseudopotentialen mit den gleichen Eigenschaften wie das OPW-Pseudopotential versucht. Dies ist zulässig, da ja weder Pseudopotential noch Pseudowellenfunktion eindeutig bestimmt sind.

Die Potentialmodelle, die in diesem Abschnitt vorgestellt werden, versuchen die Potentiale nackter Ionenrümpfe zu simulieren und müßten noch mit den Valenzelektronen abgeschirmt (ge-' screened') werden, wollte man aus ihnen Pseudopotentiale des zugehörigen neutralen Atoms gewinnen.

Das bekannteste der Modell-Pseudopotentiale ist das Heine-Abarenkov-Pseudopotential [7,8]. In diesem Modell wird innerhalb eines 'core'-Radius r_{HA} das tatsächliche Potential durch einen Potentialtopf mit Tiefe A_l für jede Drehimpulsquantenzahl l ersetzt. Außerhalb r_{HA} wird das Coulomb-Potential angenommen (Fig. 1b).

$$V_{HA} = \begin{cases} -\sum_l A_l P_l & \text{für } r < r_{HA} \\ -2Z/r & \text{für } r > r_{HA} \end{cases} \qquad (19)$$

P_l ist der Projektionsoperator auf Zustände der Drehimpulsquantenzahl l und Z ist die Anzahl der vom neutralen Atom entfernten Valenzelektronen ($[V_{HA}]$ = Rydberg). Die Parameter dieses Modells, r_{HA}, A_s, A_p, A_d, werden so gefitted, daß das Potential experimentell beobachtete Eigenenergien eines Elektrons im Feld des Ions wiedergibt. Obschon im Prinzip die A_l Funktionen der Energie und des Radius r_{HA} sind, ist die Energieabhängigkeit vergleichsweise schwach und es ist möglich, r_{HA} so zu wählen, daß eine kleine Änderung im Radius r_{HA} die A_l nicht ändert. Obwohl das HA-Modell eine sehr simple analytische Form hat und damit auch eine einfache analytische Fourier-Transformierte $V^{HA}(q)$, ist es immer noch nicht lokal. Dies kompliziert die Anwendung und erfordert das Anpassen von vier unab-

hängigen Parametern.

Ein in dieser Beziehung einfacheres Modell hat Ashcroft [9-11] vorgeschlagen. Er umging das Problem der Nicht-Lokalität dadurch, daß er das Pseudopotential innerhalb des 'core'-Radius r_c als ungefähr Null, außerhalb r_c als Coulomb-Potential annahm (Fig. 1c).

$$V_A = \begin{cases} \approx 0 & \text{für } r < r_c \\ 2Z/r & \text{für } r > r_c \end{cases} \qquad (20)$$

Ein weiterer Parameter wird notwendig, wenn man versucht, die Wellenfunktionen aus der 'core'-Region und der Coulomb-artigen Region an einem anzupassenden Radius r_s aneinander anzuschließen. Es ist notwendig darauf hinzuweisen, daß die Parameter dieses Modellpotentials aus Leitfähigkeitsuntersuchungen bestimmt wurden. Eine Berechnung der elektronischen Eigenzustände des Ashcroft-Potentials zeigt - wie zu erwarten war -, daß diese weder mit experimentell beobachteten noch theoretischen Werten [12] übereinstimmen und somit keine gute Beschreibung eines freien Pseudoions oder Pseudoatoms erlauben.

2.3 Die Empirische Pseudopotential-Methode (EPM)

Bei der Durchführung einer Pseudopotential-Bandstrukturrechnung müssen Matrixelemente des Pseudopotentials zwischen ebenen Wellen berechnet werden, d.h., die Fourier-Transformierte des Pseudopotentials,

$$V(\vec{q}) \equiv V^{PS}_{\vec{G}_u - \vec{G}_{u'}} = \langle PW, \vec{k}+\vec{G}_u | V^{PS}(\vec{r}) | PW, \vec{k}+\vec{G}_{u'} \rangle$$
$$= \frac{1}{\Omega} \int V^{PS}(\vec{r})\, e^{-i(\vec{G}_u - \vec{G}_{u'})\cdot\vec{r}}\, d^3r \,. \qquad (21)$$

(21) kann zerlegt werden in

$$V(\vec{q}) = S(\vec{q}) \cdot V(q) \,. \qquad (22)$$

$S(\vec{q})$ enthält die Information über die Struktur des Kristalls, während

$$V(q) = \frac{N}{\Omega} \int_0^\infty V(r) e^{-iqr} 4\pi r^2 dr \qquad (23)$$

alle notwendige Information über das Pseudopotential enthält (N ist die Anzahl der Atome in der Einheitszelle, Ω ihr Volumen).

Die EPM nutzt nun aus, daß man $V(\vec{q})$ nur kennen muß für $\vec{q}$'s, die reziproke Gittervektoren sind. Diese bilden Schalen im reziproken Raum, so daß $V(q)$ dann lediglich für die Schalenradien q_i bekannt sein muß. Im allgemeinen sind nur sehr wenige dieser $V(q_i)$ notwendig (Si: 3), um das Potential im reziproken Raum zu beschreiben und um eine Bandstruktur zu experimentellen Daten zu fitten. Dies bedeutet, daß $V(q)$ schon bei kleinem q abgeschnitten werden kann und damit nur wenige Matrixelemente des Hamilton-Ions von Null verschieden sind. Dies führt letztlich zu nur kleinen zu diagonalisierenden Matrizen.

Die allgemeine Form der Fourier-Transformierten von Pseudopotentialen ist in Fig. 1d dargestellt.

2.4 Selbstkonsistente Pseudopotential-Bandrechnungen

Anstatt nun das sich aus dem Potential der Ionenrümpfe und dem Screening-Potential zusammensetzenden totale Potential wie in der EPM ans Experiment zu fitten, erlaubt die in den letzten 3 Jahren entwickelte SCP-SX-Methode [13-15], die Ionenpseudopotentiale im Kristall selbstkonsistent zu screenen. Dieses Verfahren erfordert lediglich die Informationen über die Kristallstruktur, das Pseudopotential der nackten Ionenrümpfe und ein Startpotential als Eingabedaten.

Es ist bekannt, daß das nicht lokale $\vec{k}$-abhängige Hartnee-Fock-Austauschpotential, welches für eine exakte Behandlung der Selbstenergie der Elektronen sorgt, im Kristall zu falschen Ergebnissen führt[16]. Insbesondere ist die $\vec{k}$-Abhängigkeit dieses Potentials hierfür mitverantwortlich [16]. Anstelle des Hartree-Fock-

Austausches wird in nahezu allen selbstkonsistenten Rechnungen Slaters $\rho^{1/3}(r)$ Näherung [16] für das Austausch- und Korrelationspotential verwendet. Der Slater-Austausch hat zwei wichtige praktische Eigenschaften: Erstens hat sich diese Form des Austauschpotentials in vielen Anwendungen und insbesondere für Kristalle sehr bewährt und zweitens ist der numerische Aufwand sehr viel geringer als der für ein Hartree-Fock-Austauschpotential notwendige. Slaters Austauschpotential enthält einen Faktor α, der - je nach Art der Ableitung - 2/3 oder 1 ist [16]. Meistens wird dieser Faktor jedoch als Parameter innerhalb der Grenzen 2/3 und 1 variiert, um z.B. die totale Energie eines Atoms in der Slater-Näherung (X-α) der einer Hartree-Fock-Rechnung (α_{HF}) anzugleichen [17]. Man findet jedoch, daß der Wert $\alpha = 1$ die Energien optischer Übergänge im allgemeinen besser wiedergibt als α_{HF}. Der Grund dafür ist, daß wegen der Ungültigkeit von Koopmans Theorem in Slaters statistischer Näherung die Energien optischer Übergänge im Rahmen der "transition state"-Konzepts berechnet werden müssen. Die Wahl von $\alpha = 1$ simuliert dieses Konzept zum Teil.

Die selbstkonsistente Berechnung der Bandstruktur eines Kristalls beginnt mit der Lösung der (kristallinen) Schrödinger-Gleichung für ein meist empirisches Startpotential. Mit den nach ebenen Wellen entwickelten Pseudowellenfunktionen kann auf einfache Weise die Valenzladungsverteilung berechnet werden, von welcher die beiden Bestandteile des Screening-Potentials - Hartree- und Austauschpotential - gewonnen werden können. Das repulsive Hartree-Potential V_H ist das von den Elektronen generierte Coulomb-Potential und ist definiert durch die Poisson-Gleichung:

$$\nabla^2 V_H(\vec{r}) = -4\pi e^2 \rho(\vec{r}) \quad . \tag{24}$$

Slaters-Austauschpotential ist gegeben durch

$$V_{xc}(\vec{r}) = -\alpha \cdot 3e^2 \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3}(\vec{r}) \quad . \tag{25}$$

Das so berechnete Screening-Potential wird dann zum Potential der Ionenrümpfe addiert und ergibt das neue Ansatzpotential. Dieses Verfahren wird zur Selbstkonsistenz iteriert.

Es muß an dieser Stelle noch einmal herausgestrichen werden, daß es nur sinnvoll sein kann, die Pseudopotential-Methode zur Selbstkonsistenz zu treiben, wenn die in ihr verwendeten Ionenpseudopotentiale eine gute Beschreibung der Valenzenergien und -wellenfunktionen des entsprechenden freien Ions und - mit selbstkonsistentem Screening - auch der des freien Atoms geben.

3. Selbstkonsistente lokale Pseudopotentiale

Eine der wichtigsten Voraussetzungen zur Generation von Pseudopotentialen, die den Anforderungen einer selbstkonsistenten Bandrechnung genügen, ist die Verwendung derselben Näherung für das Austausch- und Korrelationspotential im Kristall wie auch im freien Pseudoatom. Die Ionenpseudopotentiale werden also im freien Atom wie im Kristall mit derselben funktionellen Form des Austauschpotentials, d.h. dem $\rho^{1/3}$ Slater-Austausch (X-α), gescreent. Die in der Literatur bisher in Verbindung mit selbstkonsistenten Pseudopotential-Bandrechnungen verwendeten Ionenpseudopotentiale sind non-lokal in Bezug auf die Drehimpulsquantenzahl l [18]. Jeder Valenzzustand nl wird durch ein geeignetes Pseudopotential, das jeweils von mindestens zwei anzupassenden Parametern abhängt, beschrieben. Abgesehen von Schwierigkeiten in der physikalischen Interpretation solcher Potentiale sowie ihrer Unhandlichkeit, wird die Berechnung der Potentialmatrixelemente durch die zu berücksichtigenden Projektionsoperatoren verkompliziert [6].

Seit längerer Zeit ist versucht worden, das Konzept der Pseudopotentiale auf die Übergangs- und Edelmetalle auszudehnen [19-25]. (Dies ist von großem Interesse wegen der strukturell komplizierten (A 15) Hochtemperatur-Supraleiter, die Übergangsmetalle enthalten und deren elektronische Struktur noch kaum verstanden ist.) Diese Untersuchungen führten zu der Auffassung, daß es nicht möglich sei, lokale Pseudopotentiale für Übergangsmetalle zu erhalten und Nicht-Lokalität des Potentials ein essentieller Bestandteil solcher Pseudopotentiale sein müsse [19-25].

In diesem Kapitel wird eine Methode beschrieben, die zu einfachen, nahezu eindeutigen und lokalen Pseudopotentialen auch für Übergangs- und Edelmetalle führt, die eine akkurate Beschreibung der Valenzzustände und -elektronen erlauben.

3.1 Methode zur Generation selbstkonsistenter lokaler Pseudopotentiale im freien Atom

Will man atomare Pseudopotentiale generieren, so muß man sich zunächst darüber klar werden, mit welchen Daten ihre Eigenlösungen übereinstimmen sollen. Da

experimentelle Information sich im wesentlichen auf das Energiespektrum beschränkt und im Rahmen selbstkonsistenter Rechnungen guten Pseudowellenfunktionen eine große Bedeutung zukommt, ist es nicht nur praktisch sondern auch sinnvoll, die Leistungen solcher Pseudopotentiale mit der Ergebnissen von X-α-Rechnungen des vollen Atoms zu vergleichen. [12,16] Unter X-α-Rechnungen sollen im folgenden alle Methoden verstanden werden, die selbstkonsistentes Screening im Rahmen des Slaterschen Austauschmodells beinhalten. Solche Rechnungen sind von Herman und Skillman [12] (HS) für alle stabilen Elemente durchgeführt worden und zeigen gute Übereinstimmung mit den zur Verfügung stehenden experimentellen Informationen [12].

Eine selbstkonsistente X-α-Rechnung des freien Atoms bildet auch den Ausgangspunkt der im folgenden beschriebenen Methode. Betrachtet man die radialen Ladungsverteilungen der einzelnen Eigenzustände, so fällt auf, daß es ausgeprägte Ladungsdichteminima zwischen den Schalen mit verschiedener Hauptquantenzahl n gibt. Außerdem weiß man, daß der überwiegende Teil der Ladungsdichte eines Zustandes sich in der seiner Hauptquantenzahl n entsprechenden Schale befindet. Mit diesen Informationen läßt sich nun das in den HS-Rechnungen [12] verwendete Screening-Potential

$$V_{SCR}(r) = V_H(r) + V_{XC}(r) \qquad (1)$$

mit

$$V_H(r) = \frac{2}{r}\int_0^r \sigma(r')\,dr' + 2\int_r^\infty \frac{\sigma(r')}{r'}\,dr' \qquad (2)$$

und

$$V_{XC}(r) = -\alpha \cdot 6\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3}(r), \qquad (3)$$

wobei

$$\sigma(r) = 4\pi r^2 \rho(r), \qquad (4)$$

nach den auf 'core'- und Valenzelektronen wirkenden Anteilen aufzuschlüsseln sind. Für das Austauschpotential ist das wegen der lokalen X-α-Näherung einfach. Nimmt man einen 'core'-Radius r_c, der das Ladungsdichteminimum

zwischen der äußersten 'core'-Schale und der Valenzschale angibt, als Separation zwischen 'core'- und Valenzelektronen an, so ist

$$V_{xc}(r) = V_{xc}^{c}(r<r_c) + V_{xc}^{v}(r \geq r_c) \qquad (5)$$

mit

$$V_{xc}^{c}(r) = -\alpha \cdot 6 \cdot \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} \left[\sum_{c,v} g_i(r<r_c)\right]^{1/3} \qquad (6)$$

und

$$V_{xc}^{v}(r) = -\alpha \cdot 6 \cdot \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} \left[\sum_{c,v} g_i(r \geq r_c)\right]^{1/3} . \qquad (7)$$

Der Summationsindex i läuft über alle besetzten Zustände nl, c (bzw. v) geben an, daß nur über 'core'- (bzw. Valenz-) Zustände summiert wird. (7) zeigt, daß auch die Ausläufer der Funktionen der äußersten 'core'-Schale einen Beitrag zu dem auf die Valenzelektronen wirkenden Austauschpotential leisten (und umgekehrt). Die Situation ist weit komplizierter für das Hartree-Potential $V_H(r)$, das für jedes r durch eine Radius-Integration berechnet werden muß. Eine Analyse wie im Falle des Austauschpotentials ist nicht möglich. Es ist jedoch klar, daß Beiträge zu $V_H(r > r_c)$ auch von dem Teil der Gesamtladungsverteilung innerhalb des cores kommen. Es wird sich aber herausstellen, daß diese Beiträge klein sind.

Um nun das gesuchte Pseudopotential zu finden, beginnt man mit einem selbstkonsistenten HS-Potential [12] des neutralen vollen Atoms. Mit der zu diesem Potential gehörigen radialen Ladungsverteilung der Valenzelektronen kann das von diesen herrührende Hartree- und Austauschpotential errechnet werden.

$$V_{SCR}^{v}(r) = \frac{2}{r}\int_0^r \left(\sum_v \sigma_i(r')\right) dr' + 2\int_r^\infty \frac{\left(\sum_v \sigma_i(r')\right)}{r'} dr' - \alpha \cdot 6 \cdot \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} \left[\sum_v \sigma_i(r)\right]^{1/3} \qquad (8)$$

Dieses Valenz-Screening Potential enthält für $r > r_c$ nur den Einfluß der Valenzelektronen auf sich selbst. $V^{V}_{SCR}(r)$ wird dann von dem Ausgangspotential abgezogen (Fig.2). Das resultierende Basispotential wird dann mit einer stufenartigen Funktion

$$f(r; r_c, \lambda) = \frac{1 - e^{-\lambda r}}{1 + e^{-\lambda (r - r_c)}} \qquad (9)$$

multipliziert, um den 'core' herauszutrennen. r_c ist wieder der "core"-Radius und λ ist eine reziproke Länge, die die Ausdehnung des Übergangsbereiches charakterisiert. Die Funktion f setzt das Basispotential innerhalb des "core"-Radius ungefähr zu Null, während sie es außerhalb nahezu unverändert läßt.

Das so erhaltene lokale Pseudopotential des nackten Ionenrumpfes wird nun wieder selbstkonsistent abgeschirmt. Dabei werden r_c und λ so variiert, daß die (Valenz-) Eigenwerte des Pseudoatoms mit den Energien der Valenzelektronen des vollen Atoms übereinstimmen. Es stellt sich heraus, daß dieselben Parameter dann auch die atomaren Eigenfunktionen des vollen Atoms im Bereich $r > r_c$ nahezu exakt reproduzieren. Gleich gute Übereinstimmung wird auch zwischen den Eigenfunktionen des nackten Pseudoions und den entsprechenden Valenzzuständen einer X-α-Rechnung des vollen Ions festgestellt. Die Kenngrößen Eigenenergie, Lage des Absolutmaximums der Wellenfunktion (WFM) und Betrag des WFM stimmen bis auf wenige Prozent überein. (Quantitative Ergebnisse enthält Abschnitt 3.2; siehe auch Fig.3 und 4 .)

Es ist bemerkenswert, daß der 'core'-Radius r_c in sehr guter Näherung a priori in der Mitte zwischen den Ladungsdichtemaxima der Valenz- und der äußersten 'core'-Schale gewählt werden kann, also das die beiden Schalen trennende Ladungsdichteminimum beschreibt. Während des Fittens der Pseudopotentiale zu den HS-Energien zeigt sich, daß r_c nur ungefähr um 10 % von seinem vorgewählten Wert abweicht. Hält man nun r_c fest und variiert lediglich λ, so findet man nur einen bestmöglichen Fit. Dies reduziert auf drastische Weise die in den hoch parametrisierten Modell-Pseudopotentialen normalerweise notwendige willkürliche Auswahl aus den möglichen Parametersätzen, die einen ausreichenden Fit geben. Das hier beschriebene Verfahren erscheint durch die nahezu eindeutige Auswahl des

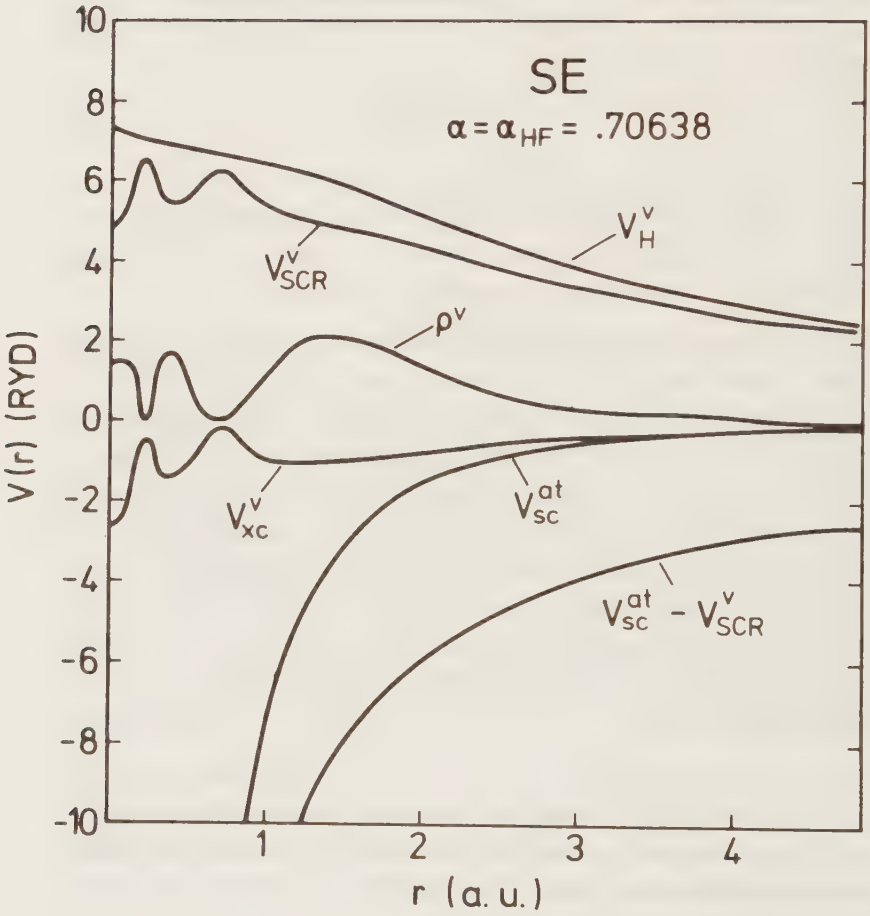

Fig.2: Zustandekommen des Basispotentials. (ρ^V in willkürlichen Einheiten.)

Parametersatzes mit dem besten Fit zu einem ebenfalls nahezu eindeutigen und "first principles"-nahen Pseudopotential zu führen.

Während die selbstkonsistente Berechnung von Potential und Eigenlösungen voller Atome oder Ionen im Rahmen einer Hartree-Fock-Rechnung mit Slaters statistischem Austausch (was in der Literatur entweder mit HFS- oder X-α -Formalismus bezeichnet wird)[12,16] relativ gut verstanden ist und zu hervorragenden Ergebnissen führt, müssen bei der Anwendung des HFS-Formalismus auf Pseudoatome bzw. -ionen einige Komplikationen berücksichtigt werden. Diese rühren daher, daß sich die Auswahl der zu behandelnden Elektronen im System von Z auf die Anzahl der Valenzelektronen Z^V recht drastisch verringert und dadurch die Probleme, die sich bei der Anwendung der "Freien Elektronen Gas"-Näherung für das Austauschpotential auf den Fall des freien Atoms ergeben, stärker hervortreten. Eines dieser Probleme ist die Behandlung der Selbstenergie ("self screening"). Während bei einer reinen HF-Rechnung die Selbst-Hartree-Wechselwirkung von dem Selbst-Austausch-Term exakt kompensiert wird, ist dies in der HFS-Theorie nicht der Fall. Der Effekt ist jedoch vernachlässigbar klein in der HFS-Rechnung eines vollen Atoms; lediglich die Eigenenergien der mit der geringsten Anzahl von Elektronen besetzten 1s Schale werden geringfügig beeinflußt [26]. Beim Übergang zu Pseudopotentialen sind zwar die Energien des Pseudoatoms nicht beeinflußt, die Energien der Valenzzustände der ionischen Konfigurationen mit geringer Elektronenzahl in der Valenzschale dürften jedoch durch den Effekt geändert werden. Da dieser Effekt in einer HFS-Rechnung des vollen (also mit 'core') Ions die Valenzzustände nicht beeinflußt, ergeben sich Schwierigkeiten beim Vergleich der Eigenenergien des Pseudoions mit den Valenzenergien des vollen Ions. Dem kann dadurch Rechnung getragen werden, daß man zum Beispiel im Fall des nackten Ionenrumpfes die Eigenlösungen des Pseudoionenpotentials berechnet, ohne diese Zustände - wie es dem HFS-Formalismus entsprechen würde - durch ein sich selbst screenendes Elektron einfach zu besetzen. Die HFS-Rechnung des nackten Ionenrumpfes mit dem vollen Potential, mit der verglichen werden soll, muß jedoch diese Valenzzustände mit jeweils einem (in getrennten Rechnungen !) Elektron "proben", was zu einer positiven Ladung des Ions von $+(Z^V - 1)$ führt. Der Effekt der nicht exakten Selbst-

energiebehandlung der HFS-Methode wird auch noch in einem mit zwei oder drei Elektronen bestückten Ionenpseudopotential eine Rolle spielen, bei mehr Valenzelektronen jedoch bereits zu vernachlässigen sein.

An dieser Stelle muß auf einen weiteren bedeutsamen Unterschied zwischen HF- und HFS-Theorie hingewiesen werden. Während Koopmans Theorem die Einelektronenenergien in der Hartree-Fock-Gleichung mit der Ionisierungsenergie eines Atoms gleichsetzt, gilt diese Beziehung im statistischen Austauschmodell nicht mehr. Vielmehr ist die Totalenergie des Systems in beiden Konfigurationen - also vor und nach der Entfernung des Elektrons - zu berechnen. Die Ionisierungsenergie ist dann durch die Differenz gegeben. Der durch die Berechnung zweier elektronischer Konfigurationen notwendig werdende Rechenbedarf kann durch das ' transition state ' -Konzept umgangen werden [16]. Dieses Konzept berücksichtigt den durch die elektronische Relaxation verursachten Einfluß auf die Energien optischer Übergänge dadurch, daß ein "halbes" Elektron vom Ausgangszustand in den Endzustand transferiert wird. Es zeigt sich [16], daß die Einelektronenenergien dieser Konfiguration die durch die Rechnung zweier getrennter Konfigurationen erzielten Ergebnisse für optische Übergangsenergien sehr gut approximieren. Daß die von Herman und Skillman [12] (HS) ohne den ' transition state ' und ohne Doppelkonfigurationsrechnungen erzielten Resultate die experimentell beobachteten Terme gut beschreiben, läßt sich aus ihrer Wahl des Austauschparameters α erklären. Um im HFS-Formalismus für ein Atom die elektronische Gesamtenergie einer HF-Rechnung zu reproduzieren (α_{HF}) oder das Virial-Theorem (α_{VT}) zu erfüllen, muß α von Z abhängig aus dem Intervall von .69 (hohes Z) bis .78 (He) gewählt werden [16,17]. HS wählten das von Slater ursprünglich vorgeschlagene $\alpha = 1$ und erhalten hierdurch ein stärkeres Austausch- und damit tieferes Gesamtpotential. Derselbe Effekt resultiert aus dem durch den Transfer z.B. eines "halben" Valenzelektrons in einen weiter außen liegenden angeregten Zustand verursachten geringeren Screening des Coulomb-Potentials des Kerns. Die Wahl $\alpha = 1$ simuliert also den ' transition state '.

3.2 Ergebnisse der Methode für verschiedene Elemente

Die technische Durchführung von HFS-Rechnungen für freie Atome ist mit einem Computer-Code möglich, der auf HS zurückgeht. Der Code und die Ergebnisse solcher Berechnungen für die Elemente He bis Lw sind detailliert dokumentiert [12]. Das Computerprogramm kann so modifiziert werden, daß auch Pseudopotentiale selbstkonsistent gescreent werden können. Die dabei notwendigen Änderungen sind zumeist rein programmier-technischer Art. Allerdings ist darauf zu achten, daß die Entwicklung des Potentials in der SUBROUTINE SCHEQ auf Nicht-Coulomb-Potentialen erweitert wird. Das Programm enthält für große r eine auf Latter [27,12] zurückgehende Korrektur des Potentials. Sie berücksichtigt, daß die geringe Elektronendichte in größerer Entfernung des Kerns eine Approximation des Austauschpotentials nach dem Vorbild freier Elektronen nicht mehr zuläßt und sich Probleme mit der Kompensation des Selbst-Coulomb-Potentials ergeben. Dem wird dadurch Rechnung getragen, daß ab einem bestimmten r_0 an durch ein Coulomb-Potential der Stärke $Z^{eff} + 1$ ersetzt wird. Z^{eff} gibt die effektive positive Ladung des Systems nach Auffüllen aller Elektronen an. r_0 wird so gewählt, daß das Potential stetig bleibt. Da die Latter-Korrektur lediglich die obersten Valenzelektronen berührt, wird sie beim Übergang zu Pseudopotentialen sehr wichtig.

Die Leistungen der mit der im Abschnitt 3.1 vorgestellten Methode erzeugten Pseudopotentiale werden im folgenden an einigen ausgewählten Beispielen, insbesondere an den für Kapitel 4 wichtigen Elementen Se und Te, demonstriert und diskutiert. Während in Fig.3 und Fig.4 die Pseudopotentiale und Pseudowellenfunktionen von Se und Te graphisch dargestellt sind, enthalten die Tabellen 1 und 2 detaillierte numerische Angaben über die Eigenzustände. In beiden Fällen wurden Rechnungen durchgeführt, sowohl für $\alpha = \alpha_{HF}$ (in Te $\alpha = 2/3$) und für $\alpha = 1$. Es wurden jeweils nur die Energien der s und p Valenzzustände des neutralen Atoms gefitted. Die entsprechenden Zielwerte in den Tabellen sind durchgehend, die zu ihnen gefitteten Energien des Pseudoatoms durchbrochen unterstrichen. Die Resultate für die Pseudoeigenfunktionen des Atoms und des nackten Ionenrumpfes sowie dessen Eigenenergien wurden ohne weiteres Anpassen mit denselben Parametern gewonnen. Die Übereinstimmung zwischen den Ergeb-

nissen der Pseudopotential-Methode und den jeweiligen Rechnungen mit vollem Potential ist sehr gut (Tab.1: Zeilen 2, 3 und 10, 12). Sie verschlechtert sich nur geringfügig, geht man ohne Neuanpassung der Parameter zum 'transition state' über (Tab.1: Zeilen 4, 5 und 13, 14). Die Differenzen der Größenordnung .5 - .6 Ryd zwischen den Zeilen 10 und 12 sowie 13 und 14 gehen auf die in 3.1 erwähnten Probleme mit der Behandlung des "self screening" zurück. Vergleicht man jedoch die in Zeile 11 wiedergegebenen Ergebnisse des Pseudopotentials ($4s^0\,4p^0$) mit der Vorgabe der Zeile 10, so findet man wieder Übereinstimmung innerhalb weniger Prozent. Es ist in diesem Zusammenhang interessant zu beobachten, daß die Einelektronenenergien des $4s^0\,4p^0$-Pseudopotentials besser mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen als die korrekte HFS-Rechnung mit vollem Potential. Benutzt man statt α_{HF} den Wert $\alpha = 1$, findet man gleich gute Übereinstimmung; die Parameter r_c und λ sind nur geringfügig geändert.

Die gleichen Beobachtungen wie im Falle des Se kann man auch für Te in Tabelle 2 ablesen. Obwohl die elektronische Valenzkonfiguration im Te dieselbe ist wie im Se, ergeben sich im Te Schwierigkeiten bei der Generation des Pseudopotentials, deren Ursache in der schlechteren Trennung von 'core'- und Valenzelektronen zu suchen ist. Das Verhältnis der Radien der Wellenfunktionsmaxima (r_{WFM}) von 'core'-nächster Valenzfunktion und äußerster 'core'-Funktion, das im Se noch $r_{WFM}(4s) / r_{WFM}(3p) = 2.94$ beträgt, schrumpft im Te zu $r_{WFM}(5s) / r_{WFM}(4d) = 2.22$ zusammen. Dies hängt offenbar damit zusammen, daß die in dieser Reihe des Periodensystems erstmals auftretende zweite d-Funktion des 'cores' von der darunter gelegenen 3d-'core'-Funktion nach außen gedrückt wird. Ein vergleichbarer Effekt tritt auf beim Übergang von der zweiten zur dritten Reihe beim erstmaligen Auftreten einer zweiten p-Funktion. Dies kann aus den Daten der Ref.12 abgelesen werden. Die unmittelbare Konsequenz für das zu erzeugende Pseudopotential ist in Fig.4 illustriert. Der Übergang von 'core'- zu Valenzregion ist wesentlich weniger scharf ausgeprägt als im Se; das Potential im 'core' ist tiefer als im Se. Es ist auf die Flexibilität der Korrekturfunktion zurückzuführen, daß auch in diesem Fall mit lediglich zwei Parametern eine vollständige Beschreibung der Valenzelektronen möglich ist.

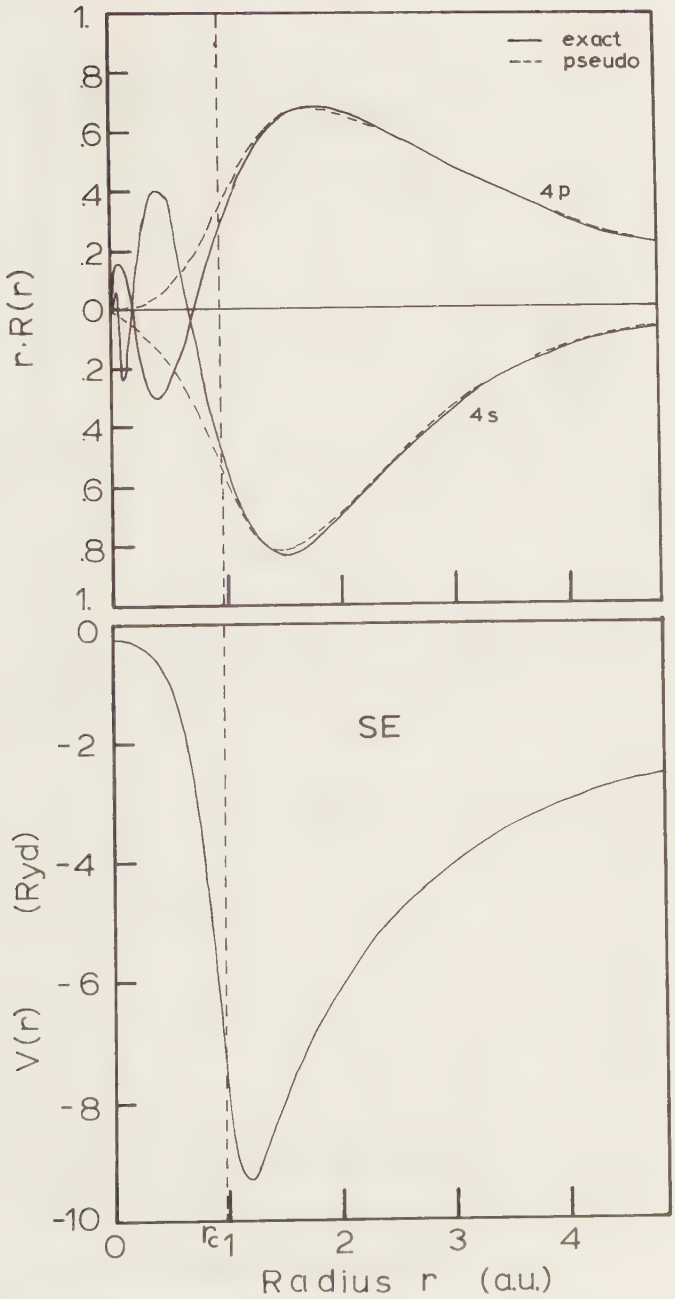

Fig. 3: Atomare Wellenfunktionen und Pseudopotential des Ions für Se .

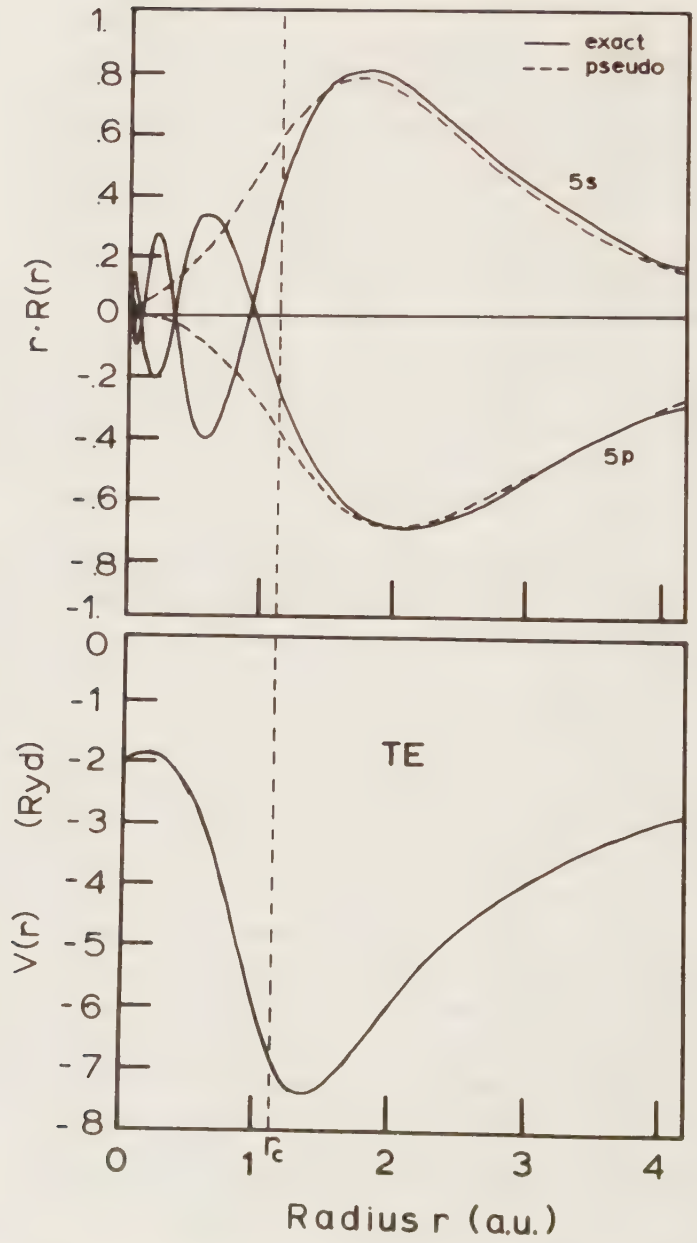

Fig.4: Atomare Wellenfunktionen und Pseudopotential des Ions für Te .

Se		-E / Ryd			WFM		r_{WFM} / a.u.	
		4 s	4 p	Δ(s,p)	4 s	4 p	4 s	4 p
	1) Experiment [28]	1.552	.795	.757				
	2) $4s^2\ 4p^4$; α_{HF} (= .70638)	1.286	.547	.739	.83	.68	1.52	1.81
A	3) $4s^2\ 4p^4$; α_{HF} ; pseudo [a]	1.286	.547	.739	.83	.69	1.52	1.81
T	4) $4s^{1.5}\ 4p^4$, $4s^2\ 4p^{3.5}$; α_{HF}	1.645	.860	.785	.84	.70	1.50	1.77
O	5) $4s^{1.5}\ 4p^4$, $4s^2\ 4p^{3.5}$; α_{HF} ; pseudo	1.560	.757	.803	.84	.73	1.52	1.77
M	6) $4s^2\ 4p^4$; $\alpha = 1$ (HS [12])	1.495	.701	.794	.85	.73	1.48	1.72
	7) $4s^2\ 4p^4$; $\alpha = 1$; pseudo [b]	1.495	.701	.794			1.50	1.76
	8) $4s^2\ 4p^4$; $\alpha = 1$; anal. pseudo [c]	1.494	.701	.795			1.48	1.72
	9) Experiment [28]	6.01	4.94	1.07				
	10) $4s^1\ 4p^o$, $4s^o\ 4p^1$; α_{HF}	5.77	4.83	.94	.92	.86	1.44	1.59
6^+	11) $4s^o\ 4p^o$; α_{HF} ; pseudo [a]	5.94	4.91	1.03	.92	.88	1.39	1.55
	12) $4s^1 4p^o$, $4s^o\ 4p^1$; α_{HF} ; pseudo [a]	5.36	4.40	.96	.92	.87	1.42	1.57
I	13) $4s^{.5}\ 4p^o$, $4s^o\ 4p^{.5}$; α_{HF}	6.38	5.40	.98	.93	.88	1.44	1.55
O	14) $4s^{.5}\ 4p^o$, $4s^o\ 4p^{.5}$; α_{HF} ; pseudo [a]	5.82	4.80	1.02	.93	.88	1.39	1.55
N	15) $4s^1 4p^o$, $4s^o\ 4p^1$; $\alpha = 1$	5.97	4.99	.98			1.39	1.53
	16) $4s^o\ 4p^o$; $\alpha = 1$; pseudo [b]	6.02	4.97	1.05			1.39	1.53
	17) $4s^o\ 4p^o$; $\alpha = 1$; anal. pseudo [c]	6.02	4.97	1.05			1.37	1.53

a) $r_c = .95842\ r_B$, $\lambda = 8.39065\ r_B^{-1}$ b) $r_c = .95068\ r_B$, $\lambda = 8.87787\ r_B^{-1}$, c) $r_c = .91322\ r_B$, $\lambda = 11.71618\ r_B^{-1}$

$Z_{eff} = 6$

Tabelle 1: Valenzzustände des Se

	Te	-E / Ryd					WFM				r_{WFM} / a.u.			
		5s	5p	Δ(s,p)	$5d^o$	$6s^o$	5s	5p	$5d^o$	$6s^o$	5s	5p	$5d^o$	$6s^o$
ATOM	1) Experiment [28]	1.267	.720	? .547	?									
	2) $5s^2\ 5p^4$; $\alpha = 2/3$	1.048	.477	.571	.113	.208	.78	.65	.33	.42	1.87	2.18	8.63	6.50
	3) $5s^2\ 5p^4$; $\alpha = 2/3$; pseudo [a]	1.049	.477	.571	.114	.214	.76	.64	.33	.42	1.76	2.14	8.48	6.20
	4) $5s^{1.5}\ 5p^4$, $5s^2\ 5p^{3.5}$; $\alpha = 2/3$	1.354	.746	.608	.258	.370	.79	.67	.40	.46	1.84	2.18	5.67	5.59
	5) $5s^{1.5}\ 5p^4$, $5s^2\ 5p^{3.5}$; $\alpha = 2/3$; pseudo [a]	1.363	.750	.613	.265	.380	.77	.66	.40	.47	1.76	2.10	5.37	5.44
	6) $5s^2\ 5p^4$; $\alpha = 1$	1.259	.633	.626	.117	.216	.80	.70	.33	.42	1.80	2.10	8.17	6.20
	7) $5s^2\ 5p^4$; $\alpha = 1$; pseudo [b]	1.260	.633	.627			.79	.70			1.72	2.03		
6^+	8) Experiment [28]	5.29	4.37	.92	3.11	2.76								
	9) $5s^1 5p^o$, $5s^o 5p^1$; $\alpha = 2/3$	4.80	4.07	.73			.86	.81			1.80	1.95		
I	10) $5s^o 5p^o$; $\alpha = 2/3$; pseudo [a]	5.17	4.33	.84	3.20	2.80	.85	.82	.75	.66	1.61	1.80	2.18	3.24
O	11) $5s^1 5p^o$, $5s^o 5p^1$; $\alpha = 1$	5.03	4.25	.78	3.04	2.63	.88	.82	.73	.67	1.68	1.87	2.37	3.47
N	12) $5s^o 5p^o$; $\alpha = 1$; pseudo [b]	5.22	4.36	.86			.86	.83			1.57	1.76		

a) $r_c = 1.13949\ r_B$, $\lambda = 4.49169\ r_B^{-1}$ b) $r_c = 1.13192\ r_B$, $\lambda = 4.75334\ r_B^{-1}$

Tabelle 2: Valenzzustände des Te

Tabelle 2 demonstriert auch eine andere wichtige Eigenschaft der erzeugten Pseudopotentiale: Sind nämlich einmal die Eigenenergien des Pseudoatoms an die Valenzenergien des HFS-Atoms gefittet worden, beschreibt dasselbe Pseudopotential auch ohne weiteres die darüberliegenden unbesetzten angeregten Zustände mit gleicher Genauigkeit.

Für Elemente, in denen 'core'- und Valenzladungsdichte wohl separiert sind, zeigt es sich, daß das Basispotential

$$V^{basis}(r) = V^{at}_{tot}(r) - V^{V}_{SCR}(r) \qquad (10)$$

von dem Coulomb-Potential der Stärke Z^V für $r \gg r_c$ nur wenig abweicht. Die Abweichung ist am größten in der Nähe des 'core'-Radius r_c und wird umso kleiner, je schärfer ausgeprägt der 'core'-Valenzübergang ist. Das in 3.1 beschriebene Pseudopotential kann durch den analytischen Ausdruck

$$V_{ps}(r) = -\frac{2Z^V}{r}\left\{\frac{1-e^{-\lambda r}}{1+e^{-\Delta(r-r_c)}}\right\} \qquad (11)$$

ersetzt werden. Die Ergebnisse eines solchen analytischen Pseudopotentials für Se sind in Tabelle 1, Zeilen 8 und 17, angegeben und zeigen ausgezeichnete Übereinstimmung sowohl mit der entsprechenden HFS-Rechnung als auch mit den experimentellen Werten. Die Anwendbarkeit dieses Pseudopotentialmodells auch für andere Elemente ist in Tabelle 3 demonstriert. Dabei ist bei den gefitteten Parametern ein interessanter Trend abzulesen. Beim Übergang von In zu Sb bewirkt die erhöhte Kernladungszahl ein Zusammenziehen des 'core', was sich in einem entsprechend geringeren r_c ausdrückt. Gleichzeitig werden auch die Valenzelektronen zum 'core' gezogen und überlappen dadurch verstärkt mit den d-Elektronen der äußersten 'core'-Schale. Diese schlechtere Ladungstrennung von 'core'- und Valenzschale spiegelt sich im verkleinerten λ wieder.

Für sowohl die nach der Methode von 3.1 als auch die nach (3-11) erhaltenen Pseudopotentiale ist festzustellen, daß sie eine sehr gute Beschreibung der Valenzzustände des Atoms und seiner ionischen Konfigurationen liefern. Die Figuren 3 und 4 zeigen, daß zusätzlich zu den Kenndaten Wellenfunktionsmaximum und r_{WFM}

$\alpha = 1$	-E / Ryd		r_{WFM}/a.u.	
	s	p	s	p
In:				
$5s^2\ 5p^1$	.745	.345	2.14	2.72
$5s^2\ 5p^1$; pseudo	.741	.342	2.03	2.65
$5s^1\ 5p^o$, $5s^o\ 5p^1$	1.95	1.48	2.07	2.45
$5s^o\ 5p^o$; pseudo	2.11	1.57	1.87	2.26
Sb:				
$5s^2\ 5p^3$	1.090	.534	1.87	2.23
$5s^2\ 5p^3$; pseudo	1.088	.534	1.81	2.15
$5s^1\ 5p^o$, $5s^o\ 5p^1$	3.90	3.22	1.81	2.00
$5s^o\ 5p^o$; pseudo	4.12	3.37	1.66	1.87
As:				
$4s^2\ 4p^3$	1.275	.582	1.58	1.87
$4s^2\ 4p^3$; pseudo	1.270	.581	1.58	1.87
$4s^1\ 4p^o$, $4s^o\ 4p^1$	4.57	3.73	1.50	1.67
$4s^o\ 4p^o$; pseudo	4.65	3.74	1.47	1.65

	Z^V	r_c/a.u.	λ/(a.u.)$^{-1}$	V(r_{min})/Ryd	r_{min}/a.u.
In	3	1.19076	9.86056	-3.84	1.45
Sb	5	1.05854	5.21601	-6.11	1.41
As	5	.96930	14.10583	-8.07	1.16

Tabelle 3: Valenzzustände und Pseudopotentialparameter für In, Sb und As

die Valenzeigenfunktionen des Atoms außerhalb des 'core'-Radius überall nahezu mit den HFS-Vorgaben übereinstimmen. Es ist interessant, an dieser Stelle die mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Modell erzeugten Pseudopotentiale mit den Heine-Abarenkov-[7,8] und Ashcroft[9-11]-Potentialen zu vergleichen. Hierzu

bietet sich als Vergleichsmaßstab insbesondere der 'core'-Radius r_c an. Tabelle 4 zeigt, daß die Übereinstimmung mit den Ashcroft r_c's vergleichsweise gut ist, was auch der konzeptionellen Ähnlichkeit der beiden Pseudopotential-Modelle entspricht, obwohl die Ashcroft-Potentiale zu experimentellen Ergebnissen für die Leitfähigkeit flüssiger Metalle gefittet wurden. Vergleicht man jedoch mit den Modellradien r_M der HA-Potentiale, so findet man, daß diese ausnahmslos um einen Faktor von etwas unter 2 größer sind.

	r_M (HA) (a.u.)	r_c (a.u.)	r_c (A) (a.u.)
MG	2.6	1.45	1.39
ZN	2.2	1.38	
GA	2.4	1.26	
IN	2.4	1.19	
SI	2.0	1.12	
AS	2.0	.97	
SB	2.0	1.06	
SE	2.0	.96	
TE	2.0	1.14	
AU		.60	.81

Tabelle 4: Vergleich der 'core'-Radien aus verschiedenen Pseudopotentialmodellen

Wie man Fig.3 und 4 leicht entnehmen kann, kommt der HA 'core'-Radius somit außerhalb des Maximums entsprechenden Valenzeigenfunktionen zu liegen und es wird auf diese Weise im HA-Modell lediglich der experimentelle Schwanz der Valenzfunktion berücksichtigt [7,8].
Dies macht die Verwendbarkeit solcher Potentiale in selbstkonsistenten Pseudopotential-Bandrechnungen physikalisch sinnlos.

Die aus dem beschriebenen Pseudopotentialmodell hervorgehenden Formfaktoren $V^{PS}(q)$ sind HA-Formfaktoren in Form und Betrag sehr ähnlich. Dies gilt auch

für das Konvergenzverhalten. Obwohl in (3-11) eine analytische Form für das Pseudopotential gegeben ist und konsequenterweise auch die Fourier-Transformierte analytisch zu erhalten sein sollte, stellt sich eine teils numerische, teils analytische Behandlung der Fourier-Transformation als einfacher heraus. Dazu subtrahiert man im Intervall $[r_c, \infty)$ ein Coulomb-Potential der Stärke Z^V mit einer Fourier-Transformierten der Form

$$V_I^{ps}(q) = -\frac{8\pi Z^V}{\Omega q^2}\cos(q r_c) \qquad (12)$$

und führt die Transformation des verbleibenden Restes numerisch durch.

3.3 Lokale Pseudopotentiale für d-Band-Metalle und ihre Demonstration in kristallinem Nb

Schon aus der Beschreibung der Methode ist unmittelbar klar, daß sie auch die Generation von Pseudopotentialen für Übergangs- und Edelmetalle zuläßt. Voraussetzung ist wiederum eine hinreichende Trennung der Ladungsdichten von äußerster 'core'- und Valenzschale. Während jedoch bisherige Versuche, Pseudopotentiale für diese Elemente zu erzeugen, sich auf die Behandlung der d- und s-Valenzelektronen beschränkte, werden in dem hier beschriebenen Verfahren auch die energetisch direkt unter den Valenzelektronen liegenden s- und p-Elektronen im selben Pseudopotential mitbeschrieben. Dies erfordert dann zwar vergleichsweise tiefere Pseudopotentiale (Fig.5) und bringt mögliche Konvergenzprobleme mit sich, hat jedoch den Vorteil, daß auch diese s- und p-Elektronen, die durchaus noch merkbare Festkörpereffekte erfahren, im Kristall behandelt werden können.

Die Leistungsfähigkeit dieser lokalen Pseudopotentiale für Übergangsmetalle ist an den Beispielen Nb und Au in Tabelle 5 demonstriert. Wiederum wurden nur die atomaren Valenzenergien - wie in Tabelle 5 durch Unterstreichen angedeutet - gefittet. Trotz des hohen Z^V geben die Eigenwerte des Pseudoions die aus der HFS-Rechnung mit vollem Potential hervorgehenden Werte sehr gut wieder. Dies wird auch aus Fig.5 deutlich.

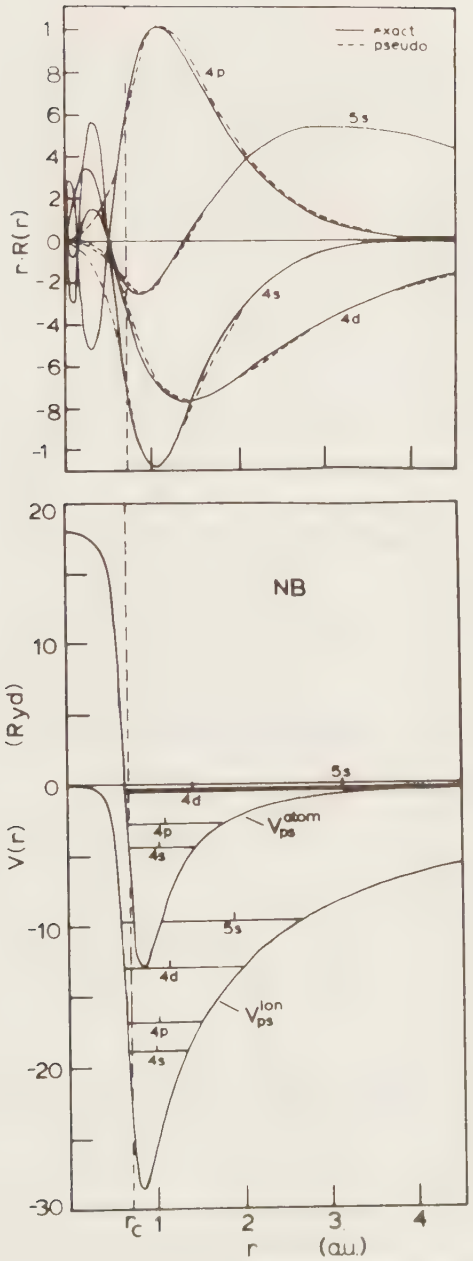

Fig.5: Atomare Wellenfunktionen und Pseudopotential des Nb-Atoms und -13' -Ions

α = 1	-E / Ryd				r_{WFM} / a.u.			
	s	p	d	s	s	p	d	s
Nb:								
$4s^2\,4p^6\,4d^4\,5s^1$	4.44	2.83	.448	.402	1.04	1.10	1.41	3.10
$4s^2\,4p^6\,4d^4\,5s^1$; pseudo	4.45	2.81	.463	.399	1.06	1.15	1.45	3.14
$4s^1\,4p^o\,4d^o\,5s^o$, ...	19.55	17.65	14.43	10.89	.94	.98	1.04	1.82
$4s^o\,4p^o\,4d^o\,5s^o$; pseudo	18.89	16.87	13.02	9.86	1.00	1.04	1.17	1.91
Au:								
$5s^2\,5p^6\,5d^{10}\,6s^1$	6.69	4.44	.920	.478	.92	.99	1.17	2.62
$5s^2\,5p^6\,5d^{10}\,6s^1$; pseudo	6.69	4.41	.950	.476	.92	.97	1.15	2.62
$5s^1\,5p^o\,5d^o\,6s^o$, ...	32.84	30.15	25.39	19.21	.87	.89	.95	1.53
$5s^o\,5p^o\,5d^o\,6s^o$; pseudo	32.65	29.82	25.03	19.22	.85	.89	.97	1.53

	Z^V	r_c/a.u.	λ / a.u.$^{-1}$	V (r_{min})/Ryd	r_{min}/a.u.
Nb	13	.69146	16.4507	-28.5	.86
Au	19	.58794	13.006	-45.5	.75

Tabelle 5: Valenzzustände und Parameter der analytischen Pseudopotentiale für Nb und Au

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse von HFS-Rechnungen mit vollem und mit Pseudopotential für Eigenzustände eines Elektrons im Potential des Nb^{5+}-Ions mit experimentellen Resultaten verglichen. Das mit der in 3.1 beschriebenen Methode erzeugte Pseudopotential (an atomare Valenzenergien angepaßt) wurde zur Berechnung des Nb^{4+}-Ions nicht weiter gefittet. Auch Tabelle 6 demonstriert die sehr gute Übereinstimmung. Es fällt auf, daß die Energien des Pseudopotentials besser mit den experimentellen Werten übereinstimmen als die des vollen Potentials.

Um das lokale atomare Pseudopotential des Nb im Kristall verwenden zu können, muß man zunächst die Konvergenz der Entwicklung der Kristall-Pseudowellenfunktion in ebene Wellen untersuchen. Dies ist für Nb umso wichtiger, da sowohl das nackte wie auch das gescreente Pseudopotential vergleichsweise tief sind und einen sehr scharfen Übergang vom 'core' zur Valenzregion aufweisen (Fig.5). Es stellt sich heraus, daß $V^{Nb}(q)$ im Maximum lediglich um einen Faktor 2 größer ist als z.B. $V^{Se}(q)$. Das verringerte r_c führt zu einer verringerten Oszillationsperiode von $V(q)$. Konvergenztests mit dem Pseudopotential des Nb-Atoms zeigen, daß die 5s-4d-Valenzbänder und das 4p-'core'-Band bis auf etwa .1 eV stabil sind, wenn ein Basissystem von $\sim$ 80 ebenen Wellen zu Grunde gelegt wird und der Einfluß von weiteren 380 ebenen Wellen durch Löwdinsche Störungstheorie [23] einbezogen wird. Die einzige Ausnahme hiervon ist der Γ_1-Term mit nahezu reinem s-Charakter, der sich bei Berücksichtigung von zusätzlichen ebenen Wellen zu höheren Energien bewegt. Der Beitrag von Γ_1 zur Zustandsdichte ist jedoch vernachlässigbar. Die 4s "quasi core"-Energien benötigen $\sim$ 180 ebene Wellen zur Konvergenz. Da jedoch schon das 4p-Band ein Bonus für eine Pseudopotential-Rechnung ist, kann man sich für die Zwecke dieser Rechnung auf die Untersuchung von 4p-, 4d- 5s- und höherer unbesetzter Bänder beschränken.

Die Bandstruktur und Zustandsdichte kristallinen Niobiums sind in letzter Zeit mit mehreren verschiedenen theoretischen Ansätzen untersucht worden [18,30-38]. Die Resultate dieser Rechnungen sind einander sehr ähnlich und erlauben den Schluß, daß der Einfluß selbstkonsistenten "screenings" im Kristall vernachlässigbar ist. Die Bandstruktur und die Zustandsdichte werden deshalb nur mit einer Überlagerung

Nb^{4+}-Ion, $\alpha = 1$	4 d	5 s	5 p	5 d	6 s
-E/Ryd:					
HFS, volles Potential	3.68	2.99	2.53	1.85	1.66
HFS, Pseudopotential [a]	3.60	2.92	2.46	1.80	1.63
Experiment [28]	3.63	2.95	2.45	1.71	1.56
WFM:					
HFS, volles Potential	.88	.75	.70	.63	.59
HFS, Pseudopotential [a]	.89	.74	.70	.62	.58
r_{WFM}/a.u.:					
HFS, volles Potential	1.29	2.40	2.69	2.43	4.58
HFS, Pseudopotential [a]	1.35	2.48	2.77	3.51	4.66

a) numerisches Pseudopotential (siehe 3.1) mit r_c = .70270 a.u., λ = 16.38516 a.u.$^{-1}$

Tabelle 6: Valenzzustände des Nb^{4+}-Ions

lokaler selbstkonsistenter atomarer Pseudopotentiale (wie in Tab.5 und 6 und in Fig. 5 beschrieben) berechnet. Eine Anpassung an kristalline Daten wurde also nicht vorgenommen.

Mit diesen atomaren Pseudopotentialen erhält man eine Bandstruktur, die mit denen aus einer APW [31]- und einer selbstkonsistenten nichtlokalen Pseudopotential (SCNLP) [18] -Rechnung bis auf etwa .5 eV übereinstimmt. Die Dimension der Hamiltonian-Matrix war dabei gleich groß wie bei der die wesentlich weniger tiefen non-lokalen Pseudopotentiale verwendenden SCNLP-Methode. In Fig.6 ist die berechnete Zustandsdichte zusammen mit den SCNLP- und APW-Vergleichsspektren abgebildet. Man kann drei Regionen unterscheiden. Die erste besteht im wesentlichen aus der scharfen Struktur der 4 p "quasi core"-Elektronen bei 31.5 eV. Die Bandbreite (1.45 eV) stimmt gut überein mit Ergebnissen aus einer selbstkonsistenten APW [35] (1.63 eV, $\alpha = 2/3$) und einer modifizierten OPW [30] (1.36 eV) -Rechnung. Jüngere Photoemissionsergebnisse [39] für Nb_3Ge finden

bei vergleichbarer Bandbreite die 4 p-Elektronen im selben Abstand von 31.5 eV von der Fermi-Energie. Die zweite Region umfaßt die Strukturen zwischen -5 und 6 eV, die von den 4 d- und 5 s-Elektronen herrühren. Die ausgezeichnete Übereinstimmung mit den APW [31] und SCNLP [18] -Zustandsdichten ist augenfällig. Im Gegensatz zur zweiten Region, deren starke Strukturen einer bonding-antibonding Aufspaltung nicht unähnlich sind, vermittelt die bei 6 eV beginnende dritte Region den Eindruck einer Zustandsdichte freier Elektronen. Eine detaillierte Beschreibung der hier skizzierten Ergebnisse ist in Ref.40 enthalten.

Es ist damit hinreichend demonstriert worden, daß die vorgeschlagene Methode zur Generation selbstkonsistenter lokaler Pseudopotentiale für Übergangs- und Edelmetalle auch für die Anwendung im Kristall geeignet ist. Dies muß nicht durch einen größeren Rechenaufwand in Folge von aus größerer Potentialtiefe resultierenden Konvergenzproblemen erkauft werden. Es sollte an dieser Stelle daran erinnert werden, daß die Methode nicht auf die Übergangsmetalle der vierten Reihe des Periodensystems, wie auch nicht auf H, He und die Elemente der zweiten Reihe angewendet werden kann. Der Grund dafür ist aus dem "cancellation theorem" abzulesen: die 'cores' haben den Valenz-d (oder p,s)-Zuständen keine 'core'-d (bzw. p,s) -Zustände entgegenzusetzen. Ein Weg, sich hier zu helfen, ist der Übergang zu einem nichtlokalen Potential wie folgt: Für die Valenzzustände, die im 'core' kompensiert sind, wird die hier vorgestellte Methode ohne Änderung angewandt. Für die nicht kompensierten d (bzw. p,s) -Valenzzustände wird das volle Potential genommen. Dies ist sinnvoll, da die zugehörige Valenzeigenfunktion als die erste für diese Drehimpulsquantenzahl keine Knoten hat und somit ohne Konvergenzprobleme nach ebenen Wellen entwickelt werden kann, was ja der zentrale Punkt der Pseudopotential-Theorie ist.

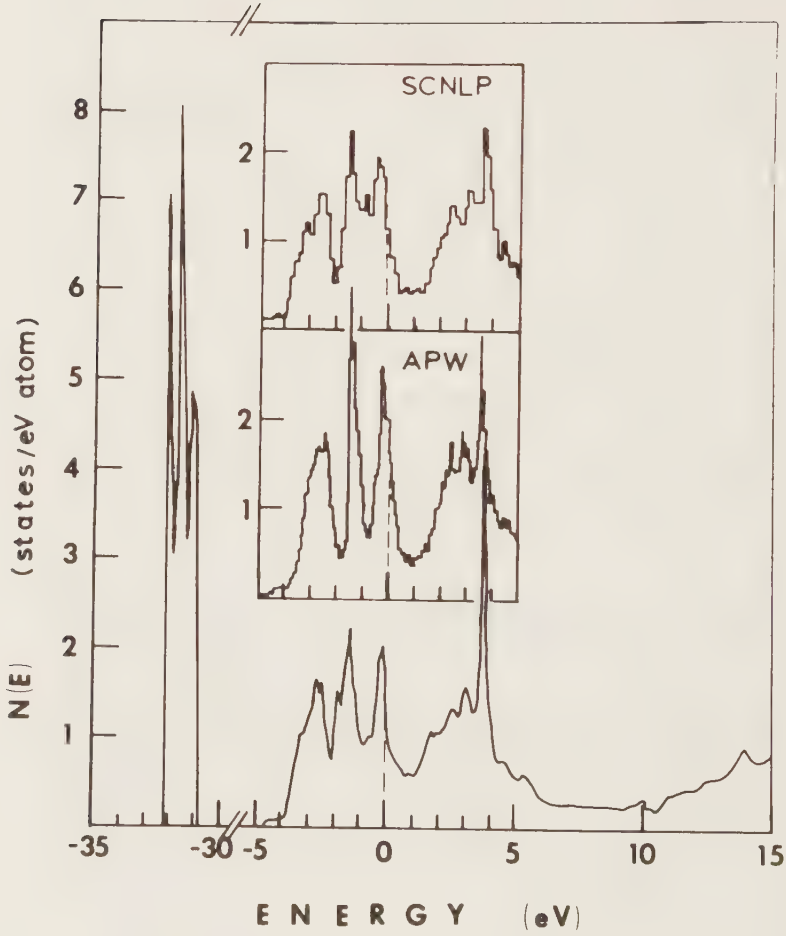

Fig. 6: Zustandsdichte für bcc Nb

4. Anwendung der Theorie selbstkonsistenter Pseudopotentiale auf trigonales Se und Te

Die elektronische Struktur von trigonalem Se und Te ist in den letzten 15 Jahren mit einer Vielzahl theoretischer Methoden untersucht worden. Da zusammenfassende Übersichten [41,42] dieser Arbeiten existieren, sollen hier nur die wichtigsten angeführt werden. Der erste Versuch, eine "first principles" Theorie auf Se und Te anzuwenden, wurde von Treusch und Sandrock [43] mit der KKR-Methode unternommen. Kramer und Thomas [44] erweiterten diesen Ansatz,um den Einfluß relativistischer Effekte auf die Bandstruktur zu untersuchen. Empirische Pseudopotential-Theorie wurde insbesondere von Sandrock [45], Maschke [46] und von Schlüter, Joannopoulos und Cohen [47,48] angewendet. Rudge, Chekroun und Ortenburger [49] schlugen ein auf einer empirisch adjustierten relativistischen OPW-Rechnung basierendes Band-Modell vor. Die erste selbstkonsistente ab initio OPW-Rechnung wurde von v.Boehm und Krusius [50] durchgeführt. Obwohl die meisten dieser Rechnungen in ihren Ergebnissen zumindest qualitativ übereinstimmen, soll eine Kontroverse über die Interpretation der elektronischen Struktur des Se [51-53] nicht unerwähnt bleiben.

4.1 Trigonales Se

Die Untersuchung des Selens mit der selbstkonsistenten Pseudopotential-Methode hat zwei Ziele. Zunächst gilt es, die Anwendbarkeit der im letzten Kapitel vorgestellten Ionen-Pseudopotentiale zu testen. Dies ist insbesondere deshalb möglich, da für dieses Material die Resultate einer selbstkonsistenten ab initio OPW-Rechnung vorliegen [50]. Der verglichen mit einer solchen Rechnung wesentlich geringere Aufwand der selbstkonsistenten Pseudopotential-Methode macht darüberhinaus eine Untersuchung über die Auswirkungen des Austauschpotentials und eines kristallinen "transition state" auf die Bandstruktur möglich. Hierauf wird in den nächsten Unterabschnitten kurz eingegangen. Das zweite und wichtigste Ziel ist die Berechnung der Druckabhängigkeit der optischen Spektren, insbesondere der Reflektivität. Dies ist von starkem Interesse, da experimentelle Messungen von Kastner

und Forberg [54,55] eine unerwartet starke Steigerung der Reflektivität im Bereich von 1.1 - 4.5 eV zeigen. Diese wurde von den Autoren als von starken lokalen elektrischen Feldern herrührend interpretiert [54]. Das Vorhandensein solcher starken Lokalfeld-Effekte würde Konsequenzen für die Anwendbarkeit spektroskopischer Theorien der Bindungen im Kristall für das jeweilige Material mit sich ziehen. Der Einfluß von Lokalfeld-Effekten auf die Bandstruktur und die optischen Spektren ist darüberhinaus bis heute nicht verstanden; Rechnungen, die Lokalfeld-Korrekturen berücksichtigen, haben bisher noch nicht zu eindeutigen Ergebnissen geführt. Die Berücksichtigung solcher Korrekturen ist jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit. Vielmehr soll mit der selbstkonsistenten Pseudopotential-Methode untersucht werden, ob die beobachtete druckverursachte Reflektivitätssteigerung auch ohne Lokalfeld-Korrekturen erklärt werden kann.

4.1.1 Vergleich mit SCOPW

In Fig.7 ist die mit der selbstkonsistenten Pseudopotential-Methode (SCPSP) berechnete Bandstruktur des Se abgebildet. Für die Symmetriepunkte der Brillouin-Zone wurde die Notation der Ref.46 verwandt. Analog zu existierenden Bandmodellen lassen sich die 12 Bänder in Bandgruppen zu je 3 einteilen. Das unterste dieser Tripletts (VB1) kann als von den 4 s -Elektronen herrührend angesehen werden. Dementsprechend haben die 3 nächsten Tripletts im wesentlichen p-Charakter. Entsprechend der Situation im Atom sind hiervon nur die zwei unteren (VB2 und VB3) besetzt. Vom Standpunkt der chemischen Bindung gesehen bilden die je 3 p-Zustände der 3 Atome in der Einheitszelle ein bonding (VB2), ein non-bonding (auch lone pair genanntes ; VB3) und ein antibonding (CB1) -Band. Darüber kann man in Fig.7 noch Teile des aus 4 d- und 5 s-Zuständen gebildeten 2. Leitungsbandes (CB2) sehen.

Da die Form der einzelnen Bänder nur unwesentlich von der der SCOPW [50]-Bänder abweicht, muß ein quantitativer Vergleich von Schlüsselgrößen der beiden Bandstrukturen angestellt werden. Dies ist in Tabelle 7, Spalten 1 und 2, getan worden. Die angegebenen Kenndaten beider Rechnungen weichen höchstens um .4 eV voneinander ab, in vielen Fällen - insbesondere in der gap-Region - ist die Übereinstimmung

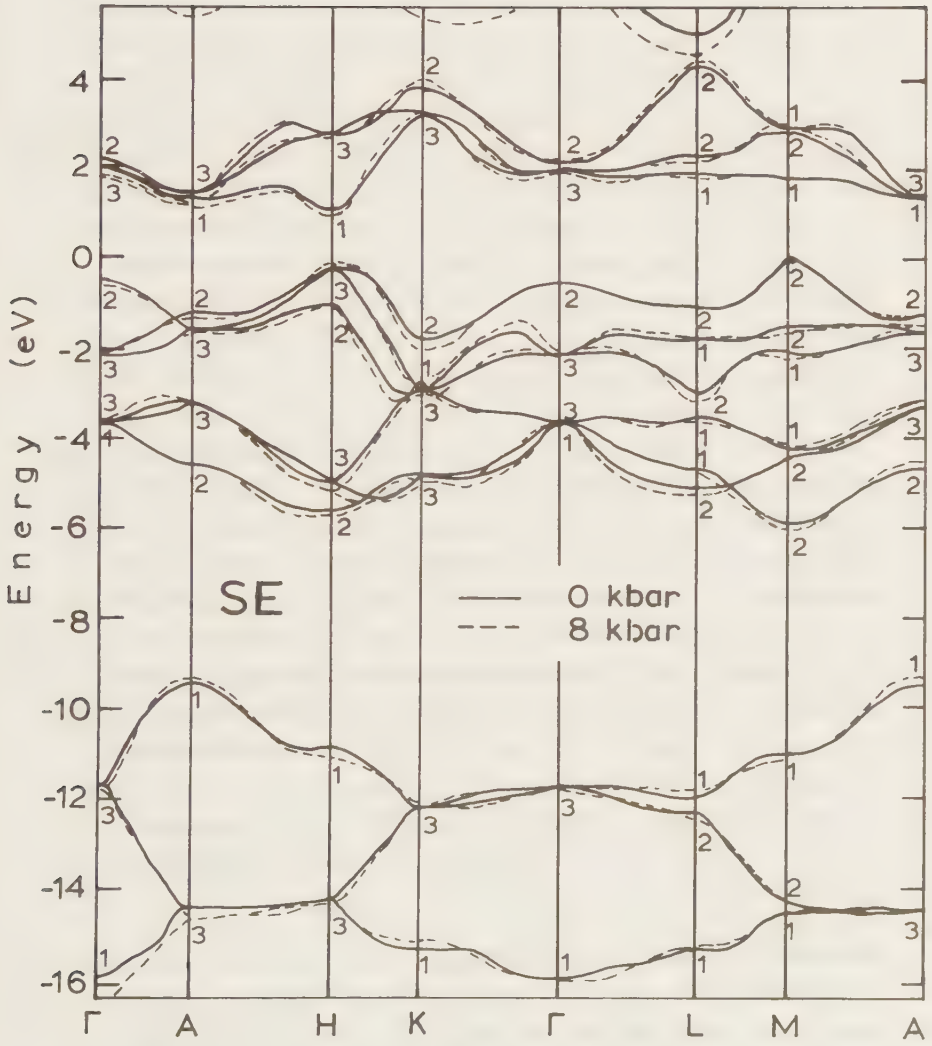

Fig. 7: Bandstruktur des Se für 0 und 8 kbar

noch besser. Zwei Details der Bandstrukturen fallen auf: die im Verhältnis zu experimentellen Messungen relativ kleinen Werte für die theoretischen direkten und indirekten gaps und die Position des Valenzbandmaximums in M in beiden Rechnungen. Es ist interessant zu beobachten, daß beide Methoden das direkte gap in H um etwa .65 - .4 eV zu klein errechnen. Die Werte für das experimentelle direkte und indirekte gap sind relativ genau bekannt als 1.95 bzw. 1.85 eV.[56,57] Eine schlüssige Erklärung für diese Verkleinerung der theoretischen Bandgaps gibt es nicht. Auch wenn die SCPSP-Rechnung besser mit dem Experiment übereinstimmt als die SCOPW-Methode, muß wegen der guten Übereinstimmung untereinander davon ausgegangen werden, daß in beiden Fällen der gleiche Effekt für die Verkleinerung verantwortlich ist. Ein möglicher Grund könnte eine magnelhafte Behandlung des Selbstscreenings im Kristall sein. Diese würde insbesondere in den Regionen geringer Ladungsdichte zwischen den Ketten in Erscheinung treten. Darüberhinaus ist nicht bekannt, inwieweit Bandtheorie in Gebieten mit distinkt nichtkovalenter und nicht-ionischer Bindung anwendbar ist. Dies führt zu der Frage, ob das Valenzbandmaximum, wie von mehreren Rechnungen angegeben[45,50,58], tatsächlich im Punkt M liegt. Experimentelle Ergebnisse scheinen ein Valenzbandmaximum in H zu favorisieren[57]. Dies hätte dann einherzugehen mit einem Leitungsbandminimum in einem von H verschiedenen Punkt, wahrscheinlich in A. Dem könnten jedoch Deformationspotential-Argumente entgegengestellt werden. Während nach den Ergebnissen von im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Druckabhängigkeitsrechnungen der elektronischen Struktur die Druckkoeffizienten der Übergänge $H_3 \rightarrow A$ und $H_3 \rightarrow M$, $3.25 \cdot 10^{-5}$ eV/kbar bzw. $3.0 \cdot 10^{-5}$ eV/kbar betragen, kommt nur der Koeffizient für den Übergang $M_2 \rightarrow A$ (der zweitkleinste indirekte Übergang) mit $1.8 \cdot 10^{-5}$ eV/kbar in die Nähe experimenteller Werte ($\perp$: 1.83, $\parallel$: $1.50 \cdot 10^{-5}$ eV/kbar)[54,58].

Eine weitere Möglichkeit, eine Bandstruktur zu testen, ist, die aus ihr berechnete Zustandsdichte N(E) mit Photoemissionsspektren zu vergleichen. Dieser Vergleich ist in Fig. 8 mit kombinierten XPS- und UPS-Spektren vorgenommen worden[59]. Die Übereinstimmung ist sehr gut. Dies und die Übereinstimmung mit der SCOPW-Rechnung zeigen, daß, wenn mit den im letzten Kapitel präsentierten

	SCOPW $\alpha = 1$	SCPSP, $\alpha_{HF} = .70638$			
		$\alpha = 1$	transition state		
			$\alpha = 2/3$	$\alpha = \alpha_{HF}$	$\alpha = 1$
Breite VB1	6.0	6.30	6.54	6.52	6.30
Gap zwischen VB1 und VB2	4.5	4.08	3.56	3.61	4.12
Breite VB2	3.1	2.84	2.89	2.90	2.86
Gap zwischen VB2 und VB3	—	.24	-.02	-.02	-.07
Breite VB3	2.6	2.68	3.04	3.00	2.73
Breite VB2 + VB3	5.7	5.76	5.91	5.88	5.66
Direktes Gap in Γ	2.3	2.46	2.51	2.53	2.59
" " in A	2.2	2.54	2.49	2.52	2.66
" " in H	1.3	1.56	1.35	1.37	1.56
" " in K	4.4	4.72	4.95	4.95	4.80
" " in L	3.1	3.10	2.98	3.00	3.16
" " in M	1.5	1.86	1.77	1.79	1.88
Indirektes Gap, Position	M→H	M→H	M→H	M→H	M→H
" " , Größe	1.0	1.28	1.05	1.08	1.28
Breite CB1	2.8	2.82	3.21	3.18	2.85
Gap zwischen CB1 und CB2	2.5	2.03	.58	.72	1.97
Valenzband-Maxima	M,H	M,H	M,H	M,H	M,H
ΔE zwischen VB-Maxima	.1	.28	.30	.29	.28
Leitungsband-Minima	H,A	H,A	H,A	H,A	H,A
ΔE zwischen CB-Minima	.2	.26	.19	.21	.28
Minimum-Abstand VB3 - CB2	6.4	6.13	4.84	4.98	6.10
(alle Energien in eV)					

Tabelle 7

Pseudopotentialen durchgeführt, die SCPSP-Methode in der Lage ist, die wesentlich kompliziertere und aufwendigere SCOPW-Rechnung zu ersetzen. Dieses Ergebnis bildet die Grundlage der im folgenden dargestellten Untersuchungen sowohl über den

Effekt des Austauschparameters α und des "transition state" im Kristall als auch der Druckabhängigkeit der optischen Eigenschaften.

4.1.2 Kristalliner "transition state" und Austauschpotential

In der Regel kann in Kristallen der Effekt der elektronischen Relaxation bei der Anregung eines Elektrons aus einem über die Einheitszelle und somit über den ganzen Kristall ausgedehnten Valenzzustand in einen ebenso delokalisierten Leitungsbandzustand vernachlässigt werden und die zur Beschreibung solcher optischen Übergänge notwendige elektronische Struktur im Grundzustand berechnet werden. Die Bindungsverhältnisse in trigonalem Se und die damit verbundenen Ladungsdichten (Fig.9) zeigen jedoch eine starke Lokalisierung. Dies ist der Fall insbesondere für die "lone pair" -Elektronen des obersten Valenzbandtripletts (VB3), von dem aus die den Hauptabsorptionsbereich bildenden optischen Übergänge ausgehen (Ref.46, siehe auch Fig.7). Trigonales Se ist deshalb ein kristallines System, für das der "transition state" angewendet werden sollte und an dem seine Auswirkungen studiert werden können.

In Analogie zur atomaren Situation wurden selbstkonsistente Berechnungen der elektronischen Struktur mit gewichteten Beimischungen der Eigenfunktionen des Leitungsbandtripletts CB1 zu VB3 durchgeführt. Während jedoch im Atom lediglich ein halbes Elektron vom Ausgangs- in den Endzustand transferiert wird, sind im Kristallfall aus Gründen der konzeptionellen und numerischen Einfachheit alle drei Bänder des VB3 (bzw. CB1) als ein Zustand behandelt worden und somit alle drei Bänder mit jeweils einem halben Elektron besetzt worden. Ebenfalls behandelt wurde eine 3 : 1 Wichtung von VB3 : CB1 sowie eine 1 : 1 Wichtung von $VB2^{2}$: CB1 für aus dem p-bonding-Band kommende Übergänge. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 8 angegeben zusammen mit den Resultaten für eine Grundzustandskonfiguration mit $\alpha = 1$. Während die einzelnen Veränderungen der Bandstruktur durch die Einbeziehung der CB1-Eigenfunktionen in das kristalline "screening" bestenfalls qualitativ mit Hilfe der Ladungsverteilungen (Fig.9) zu verstehen sind, sind an Tabelle 8 quantitative Trends abzulesen. Zunächst fällt auf, daß die Breiten der beteiligten Bänder nur geringfügig verändert sind (mit Ausnahme von VB2).

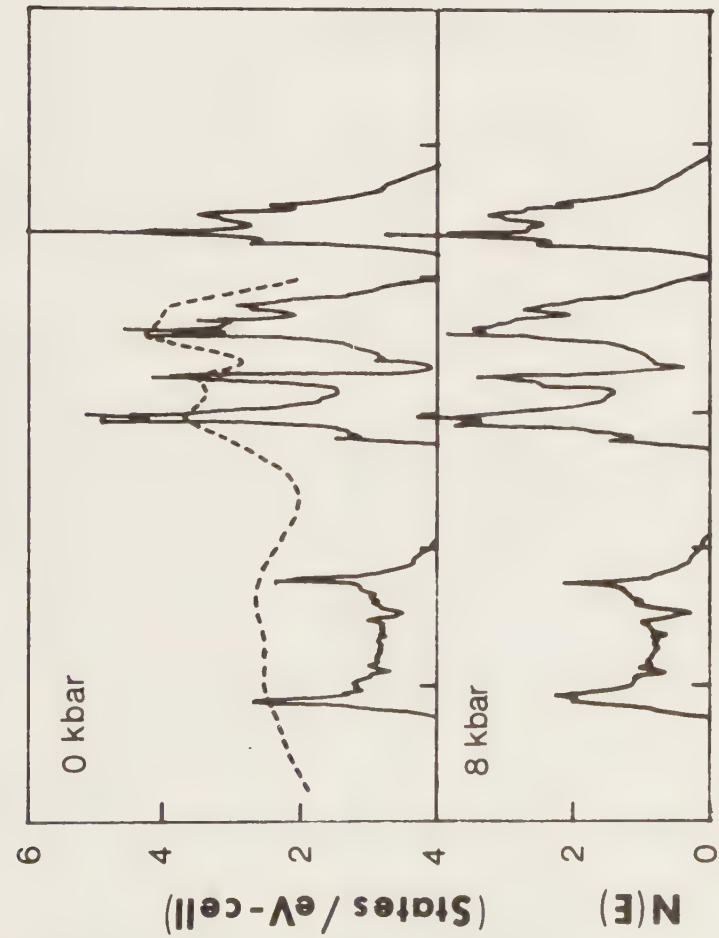

Fig. 8: Zustandsdichte für trigonales Se bei 0 und 8 kbar. Gestrichelte Linie zeigt Photoemissionsergebnisse an (siehe Text).

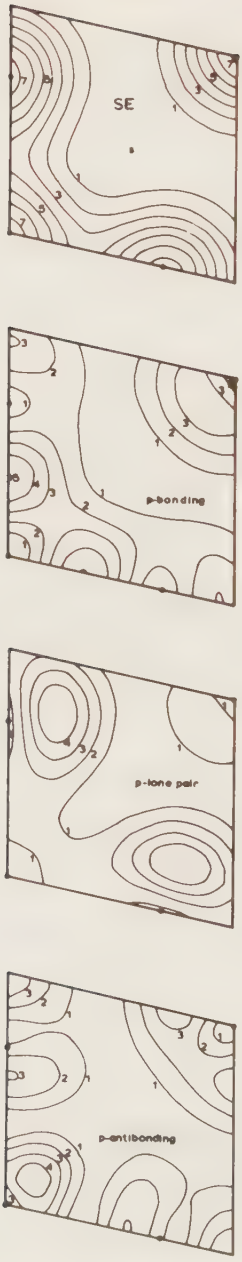

Fig.9: Pseudoladungsdichte für Se. Schwarze Punkte geben Atompositionen an.

	$\alpha = \alpha_{HF}$				$\alpha = 1$
Besetzungszahl CB1	.0	.25 (b)	.25 (lp)	.50(lp)	.0
Breite VB1	6.53	6.57	6.51	6.52	6.30
Gap zwischen VB1 und VB2	3.56	3.53	3.59	3.61	4.08
Breite VB2	3.05	3.04	2.97	2.90	2.84
Gap zwischen VB2 und VB3	- .03	+ .03	- .02	- .02	.24
Breite VB3	3.00	2.99	3.00	3.00	2.68
Breite VB2 + VB3	6.02	6.06	5.95	5.88	5.76
Direktes Gap in Γ	2.27	2.23	2.41	2.53	2.46
" " in A	2.23	2.21	2.38	2.52	2.54
" " in H	1.26	1.23	1.33	1.37	1.56
" " in K	4.82	4.80	4.89	4.95	4.72
" " in L	2.85	2.84	2.94	3.00	3.10
" " in M	1.68	1.65	1.74	1.79	1.86
Indirektes Gap, Position	M→H	M→H	M→H	M→H	M→H
" " , Größe	.98	.95	1.04	1.08	1.28
Breite CB1	3.18	3.21	3.17	3.18	2.82
Gap zwischen CB1 und CB2	.79	.78	.74	.72	2.03
Valenzband-Maxima	M,H	M,H	M,H	M,H	M,H
Δ E zwischen VB-Maxima	.28	.28	.29	.29	.28
Leitungsband-Minima	H,A	H,A	H,A	H,A	H,A
Δ E zwischen CB-Minima	.15	.18	.17	.21	.26
Minimum-Abstand VB3 - CB2	4.95	4.94	4.95	4.98	6.13
(alle Energien in eV)					

Tabelle 8

Vergleichsweise stärkere Änderungen finden sich im Bereich des fundamentalen Gaps; die entsprechenden Minimum-Übergangsenergien sind im Mittel um ca. .15 eV größer geworden. Es ist interessant zu beobachten, daß - wie im Falle

des freien Atoms - die angeführten Größen zu denen der Grundzustands-Rechnung mit $\alpha = 1$ hin tendieren. Dies reflektiert den hohen Grad der Lokalisierung der Wellenfunktionen in Se. Mit der Vergrößerung des Gaps, die durch ein Auseinanderrücken von VB3 und CB1 zustande kommt, wird auch das Hauptabsorptionsmaximum im Imaginärteil der dielektrischen Funktion zu höherer Energie verschoben. Die Vergrößerung des direkten Gaps in H ist jedoch nicht groß genug, um den experimentellen Wert richtig wiederzugeben.

Es ist interessant, in diesem Zusammenhang die Veränderung der Bandstruktur mit dem Austauschparameter α zu untersuchen. Dies ist der Einfachheit halber ebenfalls in der "transition state" -Konfiguration $VB3^{0.5}$ - $CB1^{0.5}$ durchgeführt worden (Tab.7, Spalten 3-5). Betrachtet man die Daten, so sind zwei Trends zu erkennen: Mit zunehmendem α nehmen die Bandbreiten ab und die Bänder bewegen sich voneinander weg. Auch dieses Verhalten ist sehr ähnlich dem Fall des freien Atoms (siehe auch Tab.1, s-p -Abstand), wo ein Anstieg im Austauschpotential zu tieferen und damit weiter auseinander liegenden Energieniveaus führt. Diese tieferen Eigenenergien gehen einher mit entsprechend kontrahierten Wellenfunktionen. Der dadurch verursachte geringere Überlapp insbesondere von Wellenfunktionen auf verschiedenen Ketten führt dann zu den geringeren Bandbreiten. Daß diese Untersuchung in der "transition state" -Konfiguration vorgenommen wurde, hat keinen Einfluß auf die beobachtete Tendenz. Dies zeigt auch ein Vergleich der Spalten 1 und 5 in Tabelle 8 .

Das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchung ist, daß der Einfluß von α und des "transition state" von gleicher Größenordnung und Tendenz wie im freien Atom ist, was auf eine starke Lokalisierung der Valenzwellenfunktionen hinweist. Dies wiederum bildet die Grundlage für die Anwendung des "transition state"-Konzepts bei der Berechnung der optischen Spektren.

4.1.3 Die Druckabhängigkeit der Reflektivität

Für die Untersuchung der Druckabhängigkeit der optischen und elektronischen Eigenschaften ist eine selbstkonsistente Methode, die der druckverursachten

Umverteilung der elektronischen Ladung besser Rechnung trägt, anderen, nicht selbstkonsistenten Verfahren überlegen. Dies gilt insbesondere für Materialien hoher Anisotropie und großer Druckkoeffizienten der kristallinen Strukturparameter. Beide Bedingungen sind für Se und Te gegeben [60]. Da in dieser Arbeit jedoch auch der Einfluß von Lokalfeld-Effekten auf die Reflektivität untersucht werden soll, ist es nicht möglich, Bandstrukturen zugrunde zu legen, die zu experimentellen Spektren gefittet wurden, ohne auf sehr komplizierte Weise den Einfluß der Lokalfeld-Effekte herauszuseparieren. Eine selbstkonsistente Bandstruktur kann jedoch dazu benutzt werden, die dielektrische Funktion ohne den Einfluß lokaler Felder zu berechnen und damit die Änderungen in der Reflektivität, die von den druckbedingten Änderungen in Bandstruktur und Reflektivität verursacht werden, zu isolieren [58].

Die Literatur enthält zwei Sätze von Kompressibilitäts-Messungen. In dieser Arbeit werden die Werte von McCann et al.[61] verwendet werden. Für die hiervon um einen Faktor 2 differierenden Werte anderer Autoren [62,63] konnten Singh und Kennedy [64] nachweisen, daß die bei den Messungen verwendeten Proben große Anteile amorphen Materials enthielten, was zur Messung höherer Kompressibilitäten führt.

Die selbstkonsistenten Bandstrukturen für Gitterkonstanten, die hydrostatischen Drucken von 0 und 8 kbar entsprechen, sind in Fig.7 abgebildet. Man beobachtet im wesentlichen zwei Effekte. Zum einen werden die Bandbreiten größer. Dieser Effekt ist besonders groß für $\vec{k}$-Punkte mit großen k_z-Komponenten (H, K, L, M), die für die Wechselwirkung (WW) von Wellenfunktion auf benachbarten Ketten empfindlich sind. Die inter-Ketten-WW hat also im Gegensatz zur intra-Ketten-WW deutlich zugenommen und spiegelt damit auch die Anisotropie der linearen Kompressibilitäten [61] des Se wieder. Als zweiten Effekt beobachtet man ein Auseinanderrücken der Bandtripletts. Dies kann in Verbindung gebracht werden mit der Änderung des Austauschpotentials unter Druck. Die Änderung ist größer als es der zugehörigen Volumenverringerung entspräche. Das vergrößerte Austauschpotential wird - wie bereits in 4.1.2 beschrieben - zu einem Auseinanderbewegen der Bänder führen.

Die in Fig.7 abgebildete Bandstruktur wurde in einer "transition state"-Konfiguration berechnet. Es ist nun von Interesse zu untersuchen, inwieweit das Druckverhalten dieser Konfiguration von dem des Grundzustandes abweicht. Tabelle 9 zeigt, daß in dieser Beziehung es nahezu ohne Einfluß ist, ob der "transition state" oder der Grundzustand zugrunde gelegt werden. Aus Tabelle 9 können auch die Druckkoeffizienten der verschiedenen Übergänge im Bereich des fundamentalen Gaps bestimmt werden. Es fällt auf, daß die kleinsten direkten Übergänge in H und K mindestens doppelt so empfindlich auf Druck reagieren wie die in Γ, L, M, während der Übergang in A energetisch nahezu unverändert bleibt. Die Differenzen in der Druckabhängigkeit der Bandterme können Hinweise auf die Natur des indirekten Gaps liefern.

In Tabelle 10 sind die Ergebnisse von Druckabhängigkeitsmessungen der Absorptionskante [54] den Druckkoeffizienten verschiedener für das kleinste indirekte Gap in Frage kommender indirekter Übergänge gegenübergestellt. Während der enerhetisch niedrigste indirekte Übergang von M_2 nach H_1 einen etwas größeren Druckkoeffizienten als das Experiment aufweist, kommen die theoretischen Werte für die energetisch nächstgrößeren Übergänge von $M_2 \rightarrow A_1$ und $M_2 \rightarrow A_3$ im richtigen Bereich zu liegen. Lingelbach et al. [57] schlossen aus Elektroabsorptionsmessungen, daß das indirekte Gap mit dem Übergang $H_3 \rightarrow A_1$ (in Doppelgruppen-Notation $H_5 \rightarrow A_6$) assoziiert ist. Abgesehen von der sich aus der vorliegenden Bandstruktur ergebenden vergleichsweise hohen Energie dieses Übergangs sind jedoch die zugehörigen Druckkoeffizienten deutlich höher als die experimentellen Werte. Daß die Bandstruktur die absolute Größe der Gaps nicht richtig wiedergibt, sollte die Gültigkeit der theoretischen Druckkoeffizienten nicht berühren, zumal die angewendete Methode - wie sich in 4.2 und 4.3 zeigen wird - erfolgreich zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der elektronischen Struktur von Se und Te eingesetzt werden kann.

Die Druck-induzierten Änderungen in der Bandstruktur spiegeln sich auch in der Zustandsdichte (Fig.8) wieder. Die Verbreiterung der Bänder ist deutlich zu sehen. Außerdem beobachtet man ein Zunehmen der Dreidimensionalität; dies kann insbesondere an den tiefer gewordenen Einschnitten der s-Band-Zustandsdichte abgelesen

	$\alpha = \alpha_{HF} = .70638$ transition state			
	0 kbar	8 kbar	0 kbar	8 kbar
Breite VB1	6.52	6.71	6.53	6.72
Gap zwischen VB1 und VB2	3.61	3.27	3.56	3.24
Breite VB2	2.90	3.05	3.05	3.17
Gap zwischen VB2 und VB3	-.02	-.19	-.03	-.20
Breite VB3	3.00	3.26	3.00	3.26
Breite VB2 + VB3	5.88	6.12	6.02	6.23
Direktes Gap in Γ	2.53	2.41	2.27	2.21
" " in A	2.52	2.49	2.23	2.24
" " in H	1.37	1.06	1.26	.98
" " in K	4.95	5.27	4.82	5.19
" " in L	3.00	2.85	2.85	2.73
" " in M	1.79	1.67	1.68	1.59
Indirektes Gap, Position	M → H	M → H	M → H	M → H
" " , Größe	1.08	.89	.98	.81
Breite CB1	3.18	3.53	3.18	3.58
Gap zwischen CB1 und CB2	.72	.07	.79	.03
Valenzband-Maxima	M,H	M,H	M,H	M,H
ΔE zwischen VB-Maxima	.29	.17	.28	.16
Leitungsband-Minima	H,A	H,A	H,A	H,A
ΔE zwischen CB-Minima	.21	.26	.15	.20
Minimum-Abstand VB3 - CB2	4.98	4.49	4.95	4.42
(alle Energien in eV)				

Tabelle 9

werden und ist auf den verstärkten Überlapp von Wellenfunktionen auf benachbarten Ketten zurückzuführen.

Die Ergebnisse der Rechnungen für die Druckabhängigkeit der Reflektivitätsspektren

Indirekte Gaps in eV	0 kbar	8 kbar	$-\Delta E_G^i/\Delta P$ (10^{-5} eV/bar)
exp. $\vec{E} \parallel \vec{c}$ Ref. 54			1.50
exp. $\vec{E} \perp \vec{c}$ Ref. 54			1.83
$M_2 \rightarrow H_1$	1.08	.89	2.38
$M_2 \rightarrow A_1$	1.35	1.21	1.75
$M_2 \rightarrow A_3$	1.30	1.15	1.88
$H_3 \rightarrow A_1$	1.64	1.38	3.25
$H_3 \rightarrow A_3$	1.59	1.32	3.38
$H_3 \rightarrow M_1$	2.08	1.84	3.0
$H_3 \rightarrow L_1$	2.19	1.91	3.4
$H_3 \rightarrow \Gamma_3$	2.25	2.02	2.9

Tabelle 10: Druckabhängigkeit verschiedener indirekter Übergänge

sind in Fig.10 b,c zusammengefaßt. In Fig. 10a sind zunächst experimentelle Spektren (Exp. I, Ref.65; Exp.2, Ref.66) zum Vergleich gegeben. Theoretische und experimentelle Spektren bei 0 kbar stimmen relativ gut überein. Der größte Unterschied ist eine Rotverschiebung der theoretischen Spektren um etwa 0.5 eV aufgrund des zu kleinen theoretischen Gaps. Die Änderungen der Reflektivität unter Druck sind jedoch unempfindlich gegen diese Verschiebung. Die experimentellen Spektren zeigen eine kleinere Struktur bei etwa 2 eV und ein breites Maximum um 4 eV für beide Polarisationen. Für $\vec{E} \perp \vec{c}$ findet sich gerade unterhalb 2 eV noch eine Exziton-artige Struktur. Es sind diese Strukturen in der Nähe von 2 eV, an denen die überraschend großen Druckverschiebungen und Reflektivitätserhöhungen von Kastner und Forberg [54] gemessen wurden.

Die Doppelstruktur des 1.6 eV -Maximums in den theoretischen Reflektivitätsspektren ist von Übergängen um $H_3 \rightarrow H_1$ und $M_2 \rightarrow M_1$ verursacht. Die Druckabhängigkeit dieser Struktur, $\Delta E_R/\Delta P$, ist in Tabelle 11 angegeben.

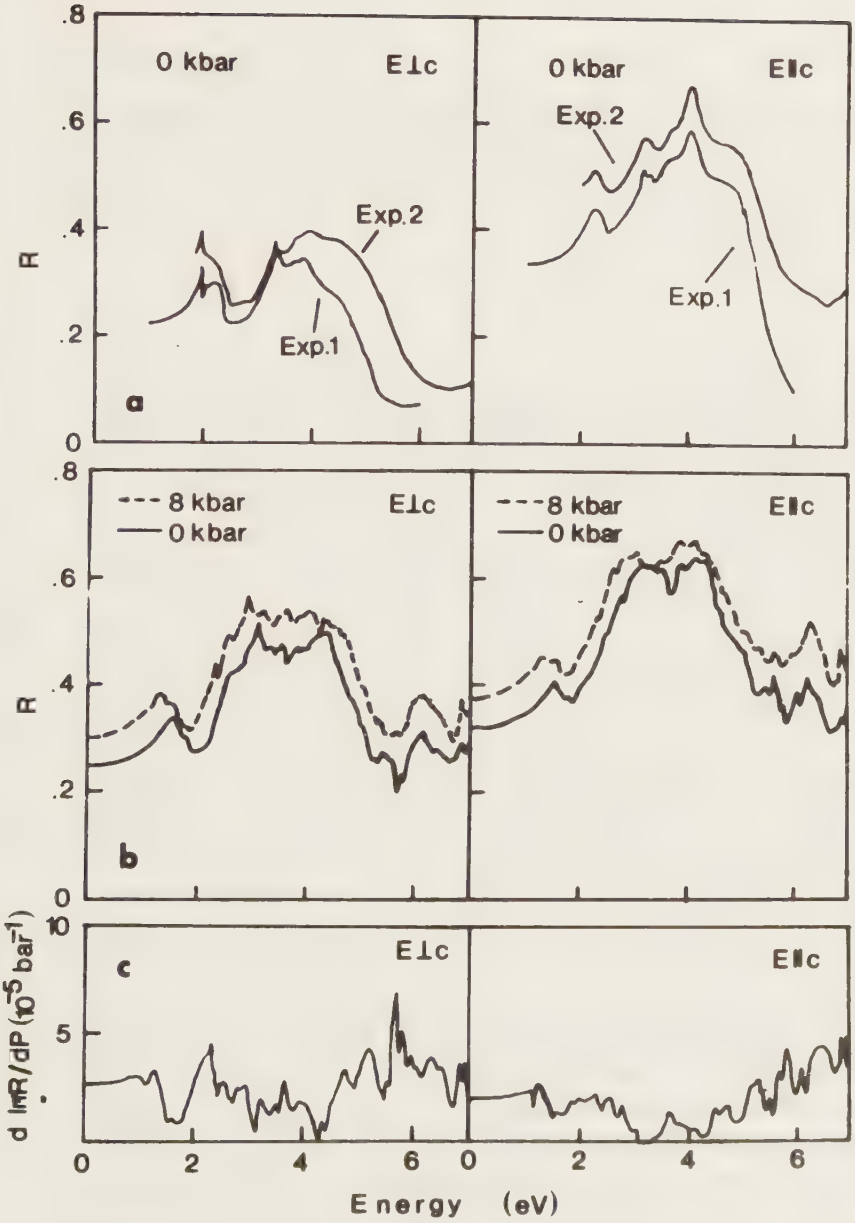

Fig.10: Reflektionsspektren für trigonales Se (siehe Text)

in 10^{-5} eV/bar	$\vec{E} \perp \vec{c}$		$\vec{E} \parallel \vec{c}$	
	Theorie	Exp.	Theorie	Exp.
$\langle \Delta \ln R / \Delta P \rangle$	2.1	2.2	1.3	1.2
$\Delta E_R / \Delta P$	3.0	4.0	3.0	2.6
$\Delta E_G^D / \Delta P$	3.9	—	3.9	—

Tabelle 11

Der experimentelle Wert für den Druckkoeffizienten des Exziton-artigen scharfen Maximums für $\vec{E} \perp \vec{c}$ weist eine Diskrepanz zu dem zugehörigen theoretischen Wert auf. Dafür jedoch stimmt dieser Wert sehr gut mit dem Druckkoeffizienten des direkten Gaps in H überein, was auf ein an das direkte Gap gebundenes Exziton hinweist. Die erste Zeile in Tabelle 11 gibt den durchschnittlichen Zuwachs der Reflektivität unter Druck (gemittelt von 1 eV - 4.5 eV) an. Auch hier ist die Übereinstimmung von Theorie und Experiment sehr gut.

Damit ist gezeigt, daß die Berücksichtigung von Lokalfeld-Effekten nicht notwendig ist, um das Druckverhalten der Reflektivität trigonalen Selens zu erklären. Die beobachteten starken Änderungen in der Reflektivität unter hydrostatischem Druck müssen der verstärkten inter-Ketten-WW zugeschrieben werden. Lokale Felder treten am stärksten in Systemen mit sehr lokalisierter elektronischer Ladung hervor. Aufgrund Druck-induzierter Änderungen in den lokalen Feldern ist in solchen Systemen eine größere dielektrische Antwort zu erwarten als es der zugehörigen Volumenänderung allein entspräche. Die Polarisierbarkeit der sehr lokalisierten elektronischen Zustände sollte sich dabei jedoch nicht ändern. In trigonalem Se sorgt jedoch der stark vergrößerte Überlapp von Zuständen auf benachbarte Ketten für eine Änderung in der elektronischen Polarisierbarkeit des Systems und damit für eine entsprechend größere dielektrische Funktion, was wiederum in einer höheren Reflektivität resultiert. Da Lokalfeld-Effekte offensichtlich von geringer Bedeutung sind, können die Hauptstrukturen der optischen Spektren durchaus zur Gewinnung direkter Information über die chemische Bindung nicht nur in trigonalem Selen sondern auch in verwandten Strukturen herangezogen werden [58].

4.2 Trigonales Te

Die elektronischen und optischen Eigenschaften des trigonalen Tellurs sind denen des trigonalen Selens sehr ähnlich. Deshalb sind die meisten der im folgenden dargestellten Ergebnisse selbstkonsistenter Pseudopotential-Rechnungen für Te analog auch auf Se anwendbar.

4.2.1 Elektronische Struktur

Auch die elektronische Struktur des trigonalen Te ist in den letzten Jahren mit verschiedenen Methoden und Ansätzen studiert worden [41-44,46-48,67]; Selbstkonsistenz wurde jedoch in keiner der Untersuchungen gefordert. Die aus selbstkonsistenten Pseudopotential-Bandstrukturrechnungen hervorgegangenen Bandstrukturen für Gitterparameter entsprechend 0 [68] und 8 kbar [69,70] sind in Fig.11 abgebildet. Den Rechnungen liegt ein Ionenpseudopotential entsprechend Kapitel 3 zugrunde. Die Rechnungen wurden im Grundzustand mit $\alpha = 1$ ausgeführt. Zusätzlich zu den bereits in Fig.7 (Se) enthaltenen vier Bandtripletts sind in Fig.11 noch die drei niedrigsten Bänder des aus 5 d- und 6 s-Zuständen gebildeten zweiten Leitungsbandes (CB2) eingezeichnet.

Das direkte Gap $H_3 \rightarrow H_1$ wird von der Rechnung in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert wiedergegeben, wenn man berücksichtigt, daß das nichtrelativistische Gap durch relativistische Effekte modifiziert wird (Exp. [42]: .33 eV, Theorie: .44 eV, $\Delta E^{rel}(H_3)$ [44] = .13 eV). Gleich gute Übereinstimmung mit dem Experiment findet man auch für das Druckverhalten des direkten Gaps (Tab. 12).

Der im Absorptionsexperiment gemessene höhere Wert ist vermutlich dem kleinen Druckbereich, in dem die Messung vorgenommen wurde, zuzuschreiben. Absorptionsmessungen jüngeren Datums [74] und über einen größeren Druckbereich ergeben einen Wert von etwa $1.4 \cdot 10^{-2}$ eV/kbar. Betrachtet man die Änderungen in der Bandstruktur unter Druck, so kann man dieselben Effekte wie im Falle des Se unterscheiden. Die Bandtripletts werden schmaler und rücken auseinander. Auch hier ist die Erklärung die verstärkte inter-Ketten-WW, was sich auch in den Gitterpara-

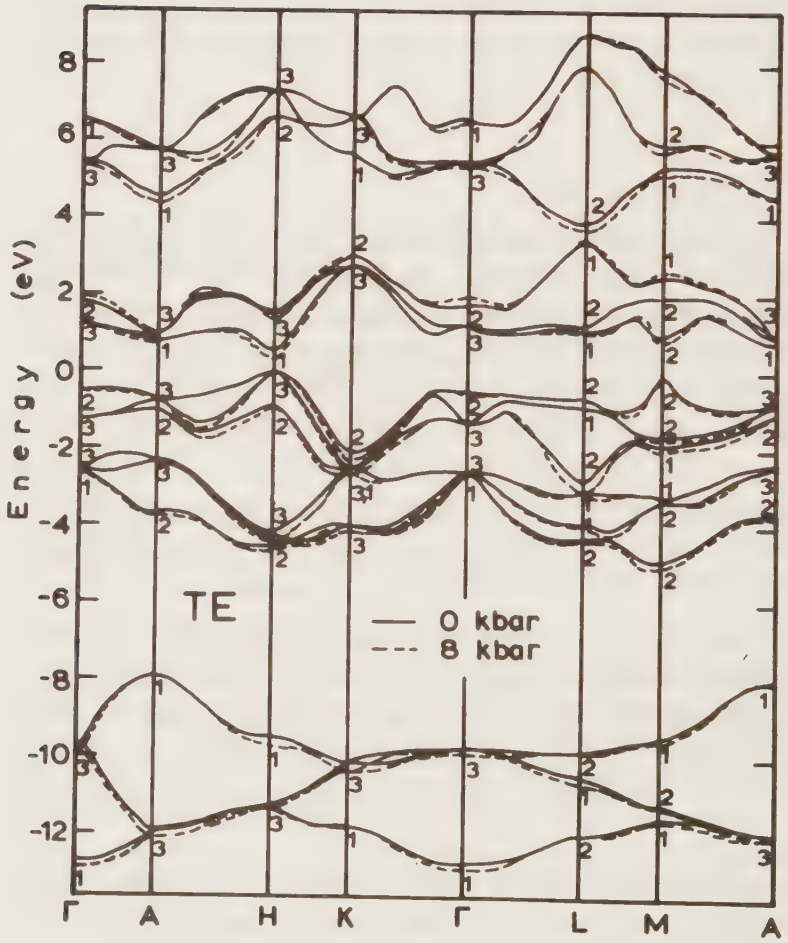

Fig.11: Bandstruktur des Te für 0 und 8 kbar

metern schon andeutet [68-70]. Während sich die Bandlänge unter Druck kaum ändert, rücken die Ketten näher zusammen, allerdings in geringerem Ausmaß als in Se. Die somit geringeren Auswirkungen hydrostatischen Druckes auf Te manifestieren sich dann auch in der Zustandsdichte (Fig.12). Sie sind dort an drei Stellen zu erkennen. So beobachtet man ein Auffüllen des Minimums zwischen p-bonding und p-lone pair-Elektronen bei etwa -2 eV und eine Verkleinerung des Gaps zwischen den p-anti-bonding-Zuständen und denen des CB2 bei 3.5 eV. Die Zustände dieses zweiten Leitungsbandes zeigen eine dem freien Elektronengas verwandte Zustandsdichte. Der höhere Grad an Delokalisierung dieser Zustände ist aber offensichtlich auch für ihre höhere Druckempfindlichkeit verantwortlich (Fig.12). Ein Vergleich der Zustandsdichte der Valenzbänder mit Photoemissionsmessungen [75] (gestrichelte Linie in Fig.12) zeigt bis auf eine Verschiebung des s-Bandes um 0.5 eV sehr gute Übereinstimmung.

	Methode	P/kbar	$\Delta E_G / \Delta P$ [10^{-2} eV/kbar]
L.J.Neuringer [71]	Infrarotabsorption	1.1	$-1.8 \pm .3$ ($\vec{E} \parallel \vec{c}$) $-2.2 \pm .4$ ($\vec{E} \perp \vec{c}$)
W.Becker et al. [72]	Leitfähigkeit	6	-1.3
A.Koma et al. [73]	Leitfähigkeit, Hall-Effekt	7	-1.47
Theorie	($H_3 \rightarrow H_1$)	8	-1.375

Tabelle 12

4.2.2 Reflektionsspektren

Wichtige Informationen über die elektronische Struktur können auch aus den experimentellen Spektren und hier insbesondere aus den Reflektionsspektren gewonnen werden. In Fig.13 sind die aus den in 4.2.1 vorgestellten selbstkonsistenten Bandstrukturen gewonnenen theoretischen Reflektionsspektren für 0 und 8 kbar experimentellen Ergebnissen für beide Polarisationsrichtungen gegenübergestellt (Exp. 1 - Ref. 76; Exp. 2 - Ref. 77). Es ist interessant zu beobachten, daß die

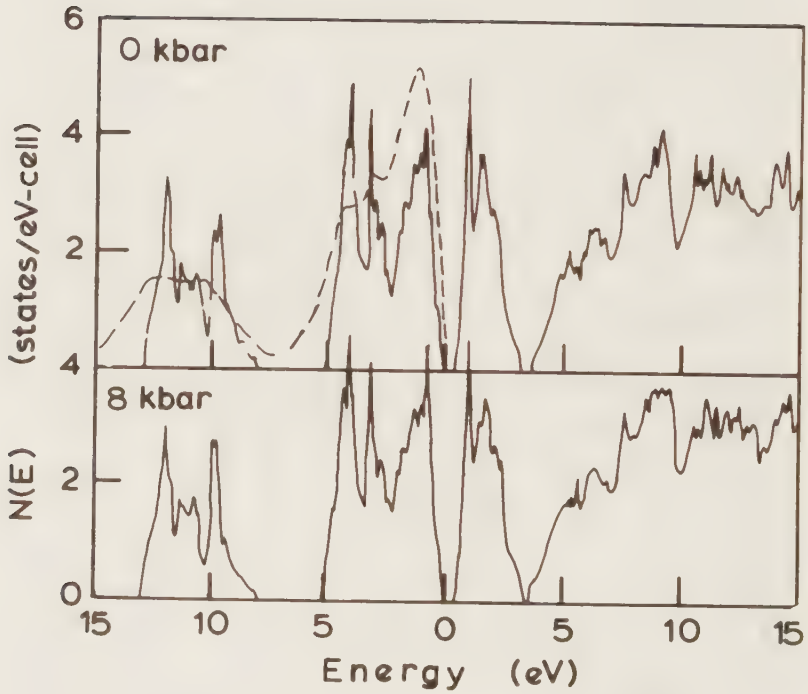

Fig.12: Zustandsdichte für trigonales Te bei 0 und 8 kbar.
Gestrichelte Linie zeigt Photoemissionsergebnisse an (siehe Text).

theoretischen Spektren die experimentellen Resultate nicht nur im Bereich der Fundamentalabsorption reproduzieren, sondern auch die Anisotropie-Anomalie [78] der Reflektivität im Bereich der vergleichsweise großen Übergangsenergien von 4 eV bis 9 eV und höher gut beschreiben. Die gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment in diesem Bereich wird eine Interpretation dieser Anisotropie - Anomalie erlauben.

Betrachtet man die Druckabhängigkeit der Reflektivität, so kann man für die niederenergetischsten Strukturen bei etwa 0.8 - 1.0 eV eine gleichartige Verschiebung und Vergrößerung wie in Se beobachten. Meßergebnisse stehen allerdings lediglich im Bereich von 1.0 - 4.5 eV zur Verfügung [55]. In Fig.14 sind diese experimentellen logarithmischen Druckableitungen der Reflektivität mit den theoretischen Gegenstükken für beide Polarisationsrichtungen verglichen. Abgesehen von einer Rotverschiebung von etwa 0.4 - 0.5 eV wird die Form der experimentellen Linie (strichpunktiert) reproduziert. Dies gilt auch für den Betrag von $\Delta \ln R / \Delta P$. Die Argumentation ist nun für Te dieselbe wie für Se (siehe 4.1.3) und führt zu dem Schluß, daß auch im Falle des Te Lokalfeld-Effekte nicht in Betracht gezogen werden müssen, um die unverhältnismäßig großen Änderungen in der Reflektivität unter Druck zu erklären [55,67]. Auch für Te liegt der Grund hierfür in der verstärkten inter-Ketten-WW. Für Energien größer als 5 eV sind in den theoretischen Differenzspektren in Fig.14 ausgeprägte Strukturen zu finden. Übergänge in diesem Energiebereich führen in das aus 5 d- 6 s-Zuständen gebildete zweite Leitungsband (CB2). Die höhere Drucksensitivität dieser Zustände kommt damit auch in der Reflektivität zum Ausdruck. Messungen der Druckabhängigkeit der Reflektivität in diesem Bereich - die bisher noch nicht vorliegen - würden einen sehr empfindlichen Test der Möglichkeiten der hier vorgeschlagenen selbstkonsistenten Pseudopotentiale wie auch der selbstkonsistenten Pseudopotential-Methode an sich zulassen.

4.2.3 Dielektrische Funktion

Um die berechneten Reflektionsspektren besser verstehen zu können, muß man die dielektrische Funktion, $\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i\,\varepsilon_2(E)$, untersuchen. Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion, $\varepsilon_2(E)$, läßt sich aus der Bandstruktur errechnen;

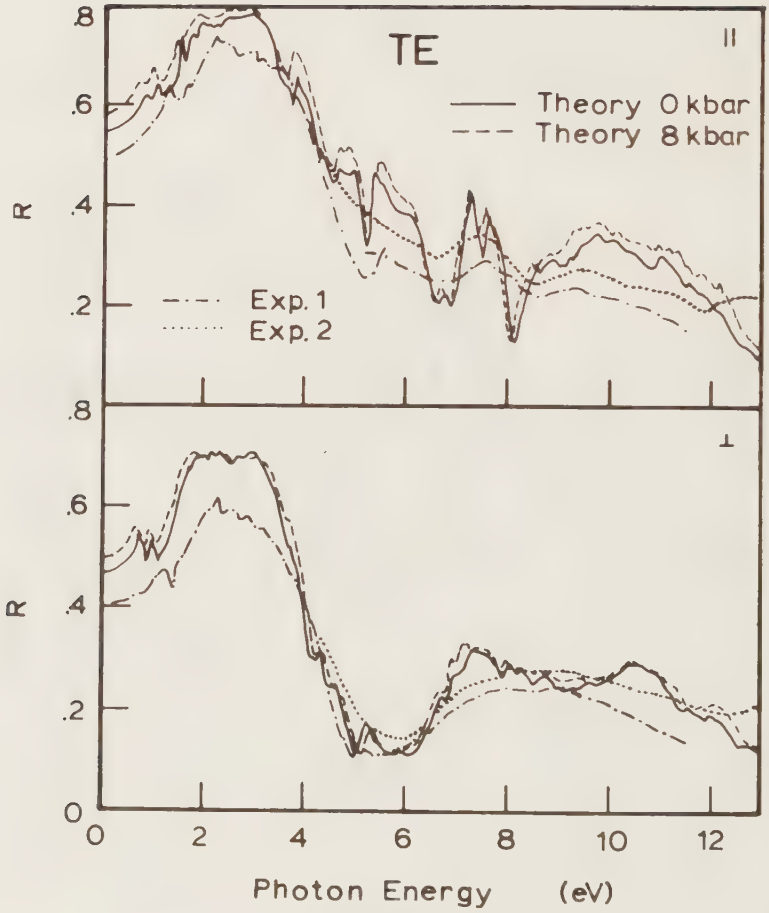

Fig. 13: Reflektionsspektren für Te

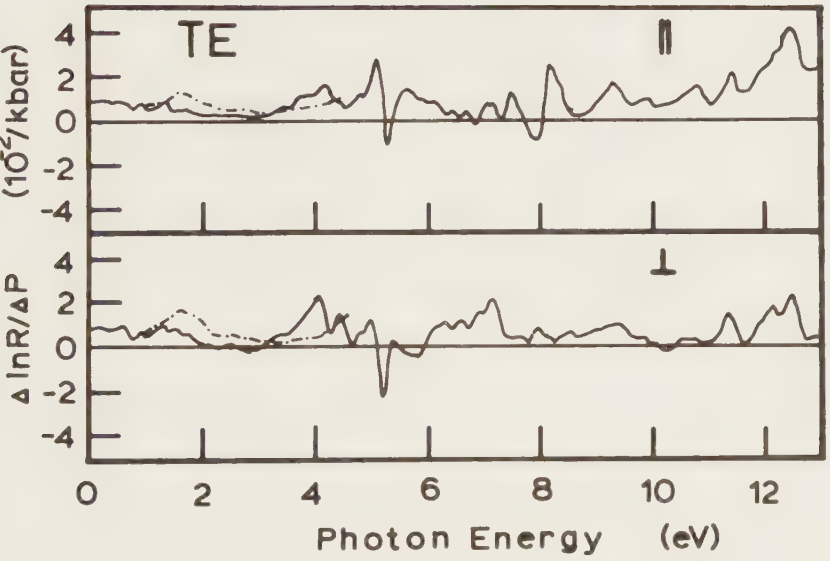

Fig.14: Druckabhängigkeit der theoretischen Reflektionsspektren für Te

der Realteil, $\varepsilon_1(E)$, ist mit $\varepsilon_2(E)$ über die Kramers-Kronig-Relationen verknüpft. Es ist hilfreich, den Effekt der Übergangsmatrixelemente auf ε_2 durch Berechnung einer Funktion $J(E)$ deutlich zu machen. $J(E)$ unterscheidet sich von $\varepsilon_2(E)$ nur dadurch, daß alle Matrixelemente gleich Eins gesetzt werden und ist bis auf einen Faktor E^{-2} proportional zur kombinierten Zustandsdichte. Fig.15a und Fig.16a zeigen, daß ohne die Berücksichtigung von Matrixelementen der Hauptabsorptionsbereich für beide Polarisationsrichtungen zwischen 0.5 und 3.5 eV liegt. Die Hinzunahme von Matrixelement-Effekten bewirkt eine deutliche Schmälerung dieser Hauptabsorptions-Maxima infolge vergleichsweise kleiner Matrixelemente im Bereich 2.5 eV bis etwa 7 eV. Aus einem Vergleich mit der Bandstruktur (Fig.11) geht hervor, daß der Hauptanteil der optischen Absorption von Übergängen aus dem obersten (Einzel-) Valenzband in das unterste Leitungsband beigetragen wird. Die geringe Dispersion der Bänder macht eine Zuordnung von Strukturen in ε_2 zu Übergängen in den verschiedenen Teilen der Brillouin-Zone sehr schwierig [46].

Vergleicht man die theoretischen und die experimentellen ε_2-Spektren, so findet man recht gute Übereinstimmung (Exp. 1 - Ref.76 ; Exp. 2 - Ref.77). Die Verschiebung gegen die Daten von Experiment 1 hängt wohl mit Schwierigkeiten bei der Extrapolation der Reflektivität über 11.5 eV hinaus zusammen. Die Messungen von Experiment 2 bis zu 30 eV zeigen noch Struktur bis zu etwa 17 eV. Fehler in der Extrapolation von Reflektivitätsmessungen zu höheren Energien können Verschiebungen durch die Kramers-Kronig-Transformation mit sich ziehen. Wegen des großen Meßbereichs in Experiment 2 ergeben sich dort Probleme mit der Normalisierung der Spektren [77], was zu der Diskrepanz in der Höhe des ε_2-Maximums führen könnte. Gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment manifestiert sich auch an der Struktur bei 7.3 eV für $\vec{E} \perp \vec{c}$. Auch die Energieverlustspektren werden von der Theorie gut reproduziert (Fig. 15d und Fig.16d). Dies ist nicht selbstverständlich, da schon geringe Abweichungen in den für Energien ab etwa 9 eV sehr kleinen $\varepsilon_1(E)$ und $\varepsilon_2(E)$ zu großen Effekten im $|\mathrm{Im}\ \varepsilon^{-1}(E)|$ führen können. Die starke Anisotropie spiegelt sich auch in den Energieverlustspektren wieder.

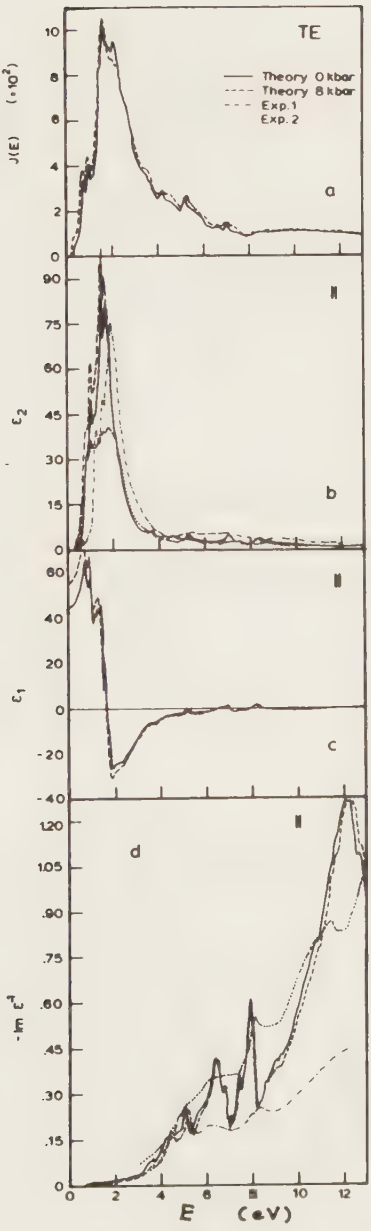

Fig.15: Dielektrische Funktion für Te, $\vec{E} \parallel \vec{c}$

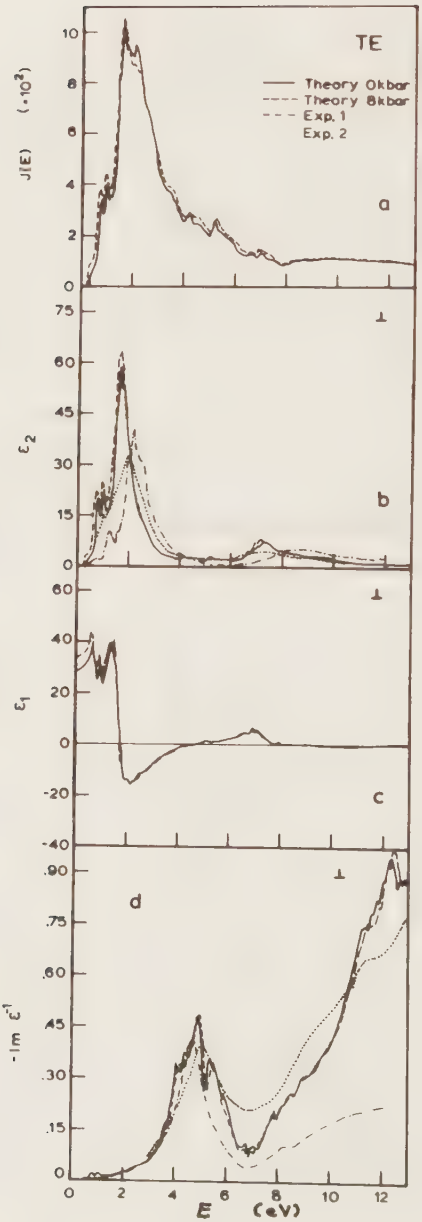

Fig.16: Dielektrische Funktion für Te, E c

Die Anisotropie-Anomalie [78] in den Reflektionsspektren zwischen 4 eV und 9 eV läßt sich im wesentlichen auf das relativ starke Maximum im ϵ_2-Spektrum für $\vec{E} \perp \vec{c}$ zurückführen. Es ist somit von Interesse, die Herkunft dieser Struktur aufzuklären und damit den Ursprung der starken Anisotropie in diesem Bereich zu finden. Die Bandstruktur läßt drei Mechanismen für Übergänge der Größenordnung 7 eV zu. Der erste ist allerdings sehr unwahrscheinlich, da es sich hierbei um p-bonding zu p-antibonding-Übergänge handeln würde; die Molekül-ähnliche Struktur des Te wird die Gültigkeit der atomaren Auswahlregeln jedoch nur wenig berühren. Die anderen beiden Mechanismen arbeiten mit Übergängen aus entweder dem p-bonding oder dem p-lone pair-Band in Zustände des zweiten (s-d-artigen) Leitungsbandes. Um zwischen diesen unterscheiden zu können, sind partielle J(E)- und ϵ_2(E)-Spektren berechnet worden (Fig.17 und Fig.18). Während die VB3 → CB2 -Übergänge nur wenig Anisotropie zeigen (Fig.17), ist für die VB2 → CB2 -Übergänge in Fig.18 eine sehr starke Anisotropie offensichtlich. (Die Pfeile in Fig.17 und Fig.18 geben die Lage des 7.3 eV ϵ_2-Maximums für $\vec{E} \perp \vec{c}$ an.) Die Übergänge, die für die Anisotropie verantwortlich sind, kommen mit etwa gleich großen Matrixelementen von den Punkten A und L. Aufgrund der Ähnlichkeit der elektronischen Struktur von Se und Te ist anzunehmen, daß diese Interpretation auch für Se zutrifft.

4.3 Die elektronische Struktur von trigonalem Se und Te in der Nähe der Phasenübergänge

Es ist seit längerer Zeit bekannt, daß sowohl Se als auch Te bei einem hydrostatischen Druck von 140 kbar bzw. 40 kbar in metallische Phasen übergehen. Der Mechanismus, der genaue Druck sowie die Stabilität und Struktur der metallischen Phase sind jedoch immer noch kontrovers [63, 69, 79-84]. So wurde z.B. über einen Phasenübergang in Te bereits bei 15 kbar berichtet [81]. Die Kenntnis der Änderung der elektronischen Struktur unter Druck kann zum Verständnis der Situation beitragen. Deshalb sind selbstkonsistente Pseudopotential-Rechnungen der elektronischen Struktur für Gitterparameter, die hydrostatischen Drucken direkt unterhalb der jeweiligen Phasenübergangspunkte entsprechen, durchgeführt worden [85].

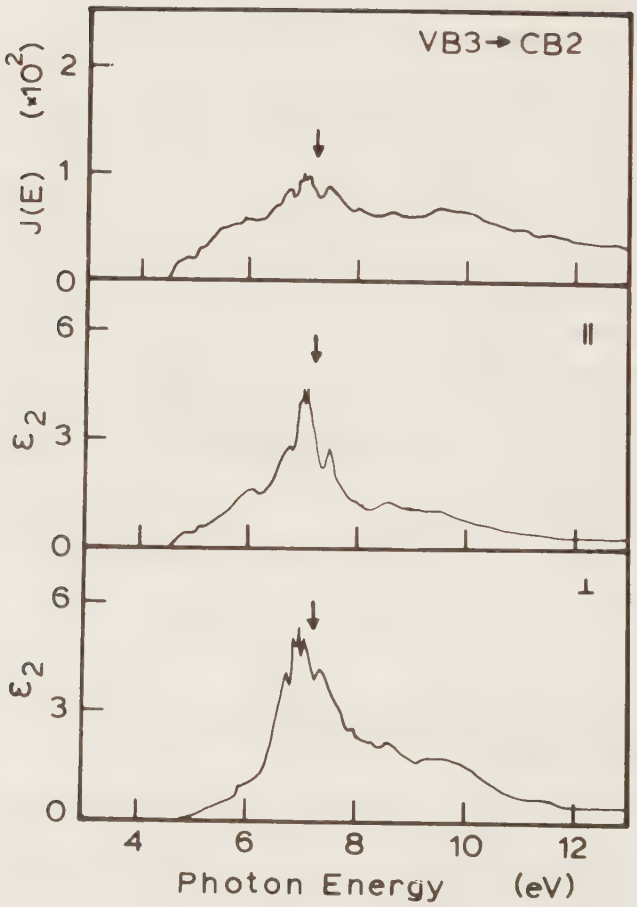

Fig. 17: Partielle dielektrische Funktion für Te

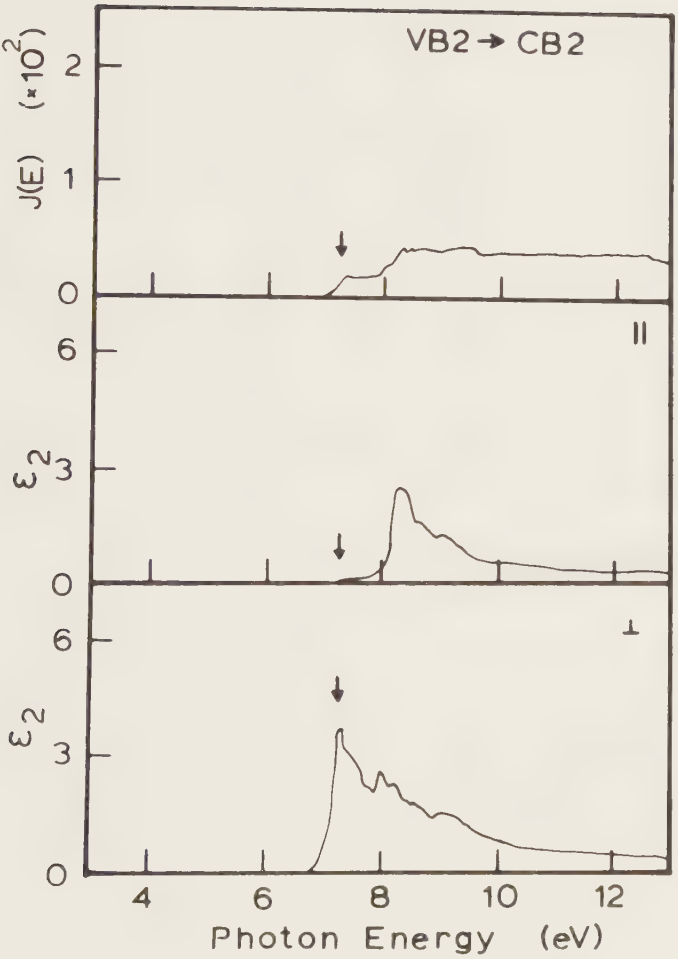

Fig.18: Partielle dielektrische Funktion für Te

Diese Gitterdaten sind zusammen mit dem Bindungswinkel ϕ, der Bindungslänge d, dem kleinsten Abstand von Atomen in verschiedenen Ketten, d_2, und dem Volumen der Einheitszelle, Ω, in Tabelle 13 zusammengefaßt.

	SE		TE	
	0 kbar	140 kbar	0 kbar	38 kbar
a (Å)	4.366[61]	3.642[61]	4.457[68]	4.241[69]
c (Å)	4.955[61]	5.147[61]	5.929[68]	5.972[69]
u (a)	.2285[61]	.2637[86]	.2630[68]	.2705[70]
c/a	1.135	1.413	1.330	1.408
ϕ	102.5°	105.9°	103.3°	104.6°
d_1 (Å)	2.390	2.390	2.840	2.813
d_2 (Å)	3.422	2.912	3.496	3.362
d_2/d_1	1.432	1.218	1.231	1.195
$\Omega = a^2c\sqrt{3}/2$ (Å^3)	81.80	59.12	102.00	93.02

Tabelle 13: Strukturdaten trigonalen Selens und Tellurs bei Normal- und Phasenübergangsdruck

Die Daten zeigen, daß hydrostatischer Druck im wesentlichen in einer starken Verringerung der inter-Ketten-Gitterkonstante a und einer geringfügigen Vergrößerung der intra-Ketten-Konstante c resultiert. Dies spiegelt die starke Anisotropie in der Bindungsstärke parallel und senkrecht zu den Ketten wieder, wie sie auch vom Verhältnis von inter-Ketten- zu intra-Ketten-Abstand, d_2/d_1, angezeigt wird. Es ist interessant, daß die Differenz der Anisotropie zwischen Se und Te am Phasenübergangspunkt nahezu verschwindet. Dies kann auch am Verhältnis der Gitterkonstanten, c/a, abgelesen werden. Obwohl diese Trends in der Struktur eine gewisse Ähnlichkeit der beiden Hochdruck-Bandstrukturen erwarten läßt, ist dies keine notwendige Konsequenz. Während z.B. Si, Ge und α-Sn die gleiche Kristallstruktur und Bindungsanisotropie besitzen, zeigen sogar bei Normaldruck die Leitungsbänder starke Abweichungen voneinander. Überdies gehen diese Materialien bei hohem Druck in unterschiedliche Kristallstrukturen über.

Die für Phasenübergangsdrucke berechneten (Grundzustand, $\alpha = 1$) selbstkonsistenten Bandstrukturen trigonalen Selens und Tellurs sind in Fig.19 und Fig.20 mit den bei Normaldruck berechneten verglichen. Wichtige Kenngrößen sind in Tabelle 14 enthalten. Während im allgemeinen die Form der einzelnen Bänder unter Druck sich kaum ändert, werden an einigen Stellen Details besser herausgearbeitet. Interessanter ist jedoch, daß die Hochdruck-Bandstrukturen von Se und Te sich sehr ähneln. Es scheint, als ob man die Bandstruktur des Se zwischen -18 eV und 4.5 eV aus der des Te zwischen -13.5 eV und 3 eV durch "scalen" mit einem Faktor ~ 1.4 gewinnen kann. Im freien Elektronengas würde dieser Faktor der Änderung in der Gesamtenergie entsprechen, die durch die vom unterschiedlichen Volumen der Einheitszellen bewirkte Dichteänderung verursacht wird ($[\ \Omega_{38}^{Te} / \Omega_{140}^{Se}\ ]^{2/3} = 1.35$). Die Hochdruck-Bandstrukturen machen anschaulich, wie die Bandtripletts sich zum einen verbreitern und zum anderen auseinanderbewegen. Ebenso deutlich wird, daß die stärksten Bandverbreiterungen in Regionen der Brillouin-Zone mit nicht vernachlässigbaren k_z-Komponenten auftreten, eine Konsequenz der stark intensivierten inter-Ketten-WW.

In den Hochdruck-Bandstrukturen sind beide Gaps geschlossen. Die Vorhersage metallischen Verhaltens beider Substanzen vor Einsetzen des Phasenübergangs ist ein interessantes Ergebnis dieser Rechnungen. Für Se ist die Druckabhängigkeit des Gaps aus Absorptionsmessungen bis zu 82 kbar bekannt [87]. Es wurde eine nahezu lineare Abhängigkeit mit einem Steigungswechsel zwischen 40 und 50 kbar gefunden. Die Druckableitung der Absorptionskante zwischen 45 und 82 kbar von $-1.15 \cdot 10^{-2}$ eV / kbar ist in guter Übereinstimmung mit dem Druckkoeffizienten des direkten Gaps in H ($-1.19 \cdot 10^{-2}$ eV/kbar). Für den Bereich bis 35-40 kbar wurde ein Druckkoeffizient der Absorptionskante von etwa $-1.4 \cdot 10^{-2}$ eV/kbar bestimmt [87]. Es ist zu vermuten, daß die Steigungsänderung zwischen 40 und 50 kbar mit dem Übergang vom indirekten zum direkten Gap gekoppelt ist. Dies wird unterstützt von einem Vergleich der zugehörigen Druckkoeffizienten der beiden Gaps. Es wird hierbei angenommen, daß die Gaps auch für $P > 82$ kbar linear mit dem Druck gehen.

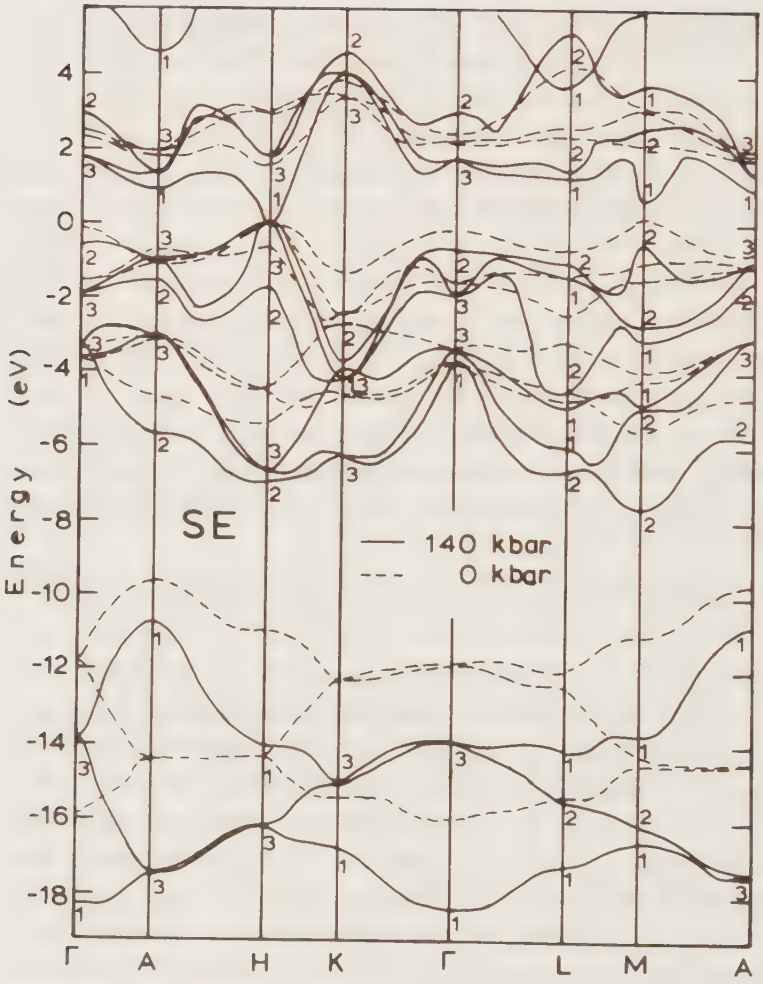

Fig.19: Bandstrukturen für Se bei Normal- und Phasenübergangsdruck

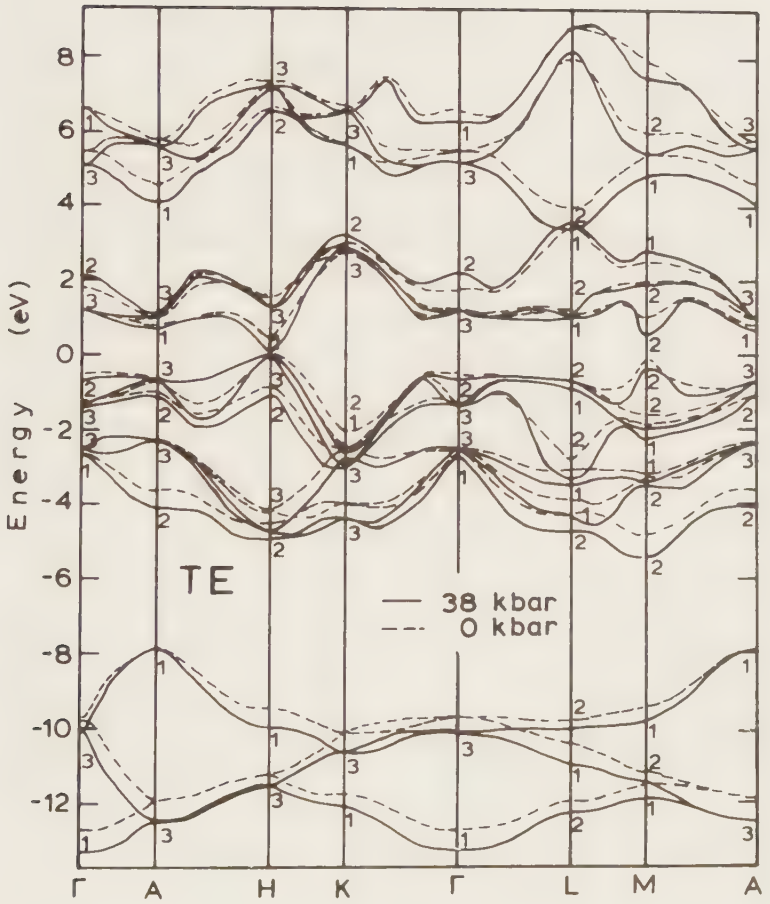

Fig.20: Bandstrukturen für Te bei Normal- und Phasenübergangsdruck

	SE		TE	
	0 kbar	140 kbar	0 kbar	38 kbar
Breite VB1	6.30	7.55	4.79	5.53
Gap zwischen VB1 und VB2	4.21	3.14	3.03	2.49
Breite VB2	2.84	4.81	2.52	3.27
Gap zwischen VB2 und VB3	.24	-1.70	-.52	-1.17
Breite VB3	2.68	4.52	2.89	3.32
Breite VB2 + VB3	5.76	7.63	4.89	5.42
Direktes Gap in Γ	2.46	2.37	1.74	1.86
" " in A	2.54	1.86	1.52	1.32
" " in H	1.56	-.11	.44	.13
" " in K	4.72	7.77	4.81	5.56
" " in L	3.10	2.28	1.76	1.67
" " in M	1.86	1.27	1.08	.94
Indirektes Gap	M→H 1.28	M→H .49	M→H .59	M→H .49
Breite CB1	2.82	5.20	2.87	3.56
Gap zwischen CB1 und CB2	2.03	-1.37	.55	-.20
Valenzband-Maxima	M,H	H,M	H,M	H,M
ΔE zwischen VB-Maxima	.28	.61	.15	.36
Leitungsband-Minima	H,A	H,M	H,A	H,M
ΔE zwischen CB-Minima	.26	.66	.30	.45
Minimum-Abstand VB3 - CB2	-11.260	-13.325	-10.853	-11.355
(alle Energien in eV)				

Tabelle 14

Das Druckverhalten des direkten Gaps in Te wurde bereits in 4.2.1 diskutiert (Tab.12). Da mit P = 38 kbar nun ein dritter "Meßpunkt" zur Verfügung steht, kann überprüft werden, inwieweit die Theorie die Nichtlinearität im Verhalten des Gaps mit Druck wiedergibt. Koma et al.[73] fitteten ihre Daten (bis 8 kbar) mit der Beziehung $\Delta E_G = a\,p + b\,p^2$ und erhielten für $a = -1.47 \cdot 10^{-2}$ eV/kbar und

$b = 2.74 \cdot 10^{-4}$ eV/kbar^2. Die theoretischen Werte $a = -1.524 \cdot 10^{-2}$ eV/kbar und $b = 1.864 \cdot 10^{-4}$ eV/kbar^2 stimmen hiermit gut überein.

Bei einem detaillierten Vergleich der beiden Phasenübergangsdruck-Bandstrukturen stellt man verschiedene strukturelle Gemeinsamkeiten fest. Zunächst fällt auf, daß nun auch in Se das Valenzbandmaximum im Punkt H zu finden ist und damit zu einem direkten Gap führt und das zweite Valenzbandmaximum, wie im Te, in M zu liegen kommt. Zwar ändert sich die Position des absoluten Leitungsbandminimums unter Druck nicht, jedoch verlagert sich in beiden Materialien das Minimum des zweiten Leitungsbandes von A nach M. Die höheren Druckkoeffizienten im Punkt M hängen mit dessen größerer Empfindlichkeit für die inter-Ketten-WW zusammen. A hingegen reagiert mehr auf die - nahezu unveränderte - intra-Ketten-WW. Es ist interessant zu sehen, daß in der Nähe des Punktes M die Bandstrukturen nahezu identisch sind. Die fast gleich starke Anisotropie der Kristallstruktur in der Nähe der Phasenübergänge ist in der elektronischen Struktur gut wiedergegeben.

5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine allgemeine Methode entwickelt, die es erlaubt, einfache lokale und selbstkonsistente analytische Pseudopotentiale zu erzeugen, die nichtsdestoweniger in der Lage sind, die elektronische Struktur der Valenzzustände des freien Atoms und seiner zugehörigen ionischen Konfigurationen sehr gut zu beschreiben. Hierzu sind,unabhängig von der Anzahl der zu beschreibenden Eigenschaften, lediglich zwei physikalisch leicht zu verstehende Parameter notwendig: ein von der elektronischen Ladungsverteilung des vollen Atoms stark prädeterminierter 'core'-Radius r_c, der die Lage des Ladungsdichteminimums zwischen äußerster 'core'- und Valenzschale angibt, und eine die Ausgeprägtheit des 'core'-Valenz-Übergangs beschreibende reziproke Länge λ. Die starke Vorbestimmtheit von r_c erlaubt eine nahezu eindeutige Parameteranpassung und macht die erzeugten Pseudopotentiale "first principles" -artig. Um die Eigenschaften der Valenzzustände eines Systems (Atom und ionische Konfigurationen) zu beschreiben ist lediglich ein Anpassen der Eigenenergien des Pseudopotentials an die des vollen Potentials notwendig. Die Methode erlaubt erstmals auch die Erzeugung lokaler Pseudopotentiale für Übergangs- und Edelmetalle.

Korrekte Pseudopotentiale des freien Atoms und Ions sind von großer Bedeutung für die Berechnung der elektronischen Struktur fester Materie mit der selbstkonsistenten Pseudopotentialmethode (SCPSP). Die in dieser Arbeit entwickelten Pseudopotentiale wurden in selbstkonsistenten Bandrechnungen der trigonalen Modifikation von Se und Te erprobt. Gute quantitative Übereinstimmung konnte mit einer selbstkonsistenten OPW-Rechnung für Se festgestellt werden. Die SCPSP-Methode erlaubt bei relativer Einfachheit und geringem rechnerischem Aufwand die selbstkonsistente Berechnung von Valenzladungsverteilungen, Bandstrukturen und der daraus abgeleiteten optischen Spektren. Dies wurde ausgenutzt, um den Einfluß des "transition state" und des Slaterschen Austauschparameters α auf die elektronische Struktur des Se näher zu untersuchen. Die Ergebnisse unterstreichen den hohen Lokalisierungsgrad der Valenzelektronen in Se.

Die Untersuchung der Druckabhängigkeit der optischen Spektren in Se und Te zeigten, daß entgegen früheren Vermutungen Lokalfeld-Korrekturen nicht notwendig sind, um die überraschend großen Änderungen in den gemessenen Reflektionsspektren unter Druck zu erklären. Dies bedeutet gleichzeitig, daß die spektroskopischen Theorien der chemischen Bindung direkt nicht nur auf die A8-Struktur sondern auch auf verwandte Molekül-artige Strukturen angewendet werden können. Auch die Druckabhängigkeit der Gaps in Se und Te wird von der Theorie gut reproduziert. Die optischen Spektren zeigen gute Übereinstimmung mit dem Experiment bis zu den hohen Übergangsenergien von 13 eV. Diese Übereinstimmung erlaubte es, erstmals die Anisotropie-Anomalie in den optischen Spektren zwischen 4 eV und 9 eV zu erklären. Eine Untersuchung der elektronischen Struktur von Se und Te in der Nähe der Phasenübergangspunkte ergab eine erstaunliche Ähnlichkeit der beiden Substanzen, die zu der Voraussage führt, daß sowohl Se als auch Te in die gleiche metallische Struktur übergehen werden.

Die Gesamtheit der durchgeführten Untersuchungen und ihrer Ergebnisse demonstriert, daß die selbstkonsistente Pseudopotential-Methode in Verbindung mit physikalisch-realistischen Pseudopotentialen des freien Atoms bzw. Ions eine "first principles"-nahe Methode zur selbstkonsistenten Berechnung der elektronischen Struktur von Festkörpern per se ist. Beim Übergang von der ursprünglichen Verwendung von Pseudopotentialen im Sinne eines Interpolationsschemas zur eigenständigen selbstkonsistenten Methode sind die mit den Pseudopotentialen einhergehenden Vorteile jedoch nicht verlorengegangen. Im Hinblick auf Einfachheit, Schnelligkeit, Flexibilität, Größe des Anwendungsbereiches und Verfügbarkeit der Eigenfunktionen (optische Spektren), ist sie anderen Methoden überlegen.

Literaturverzeichnis

1) J.C.Phillips und L.Kleinman, Phys.Rev. 116, 287 (1959)

2) L.Kleinman und J.C.Phillips, Phys.Rev. 118, 1153 (1960)

3) M.H.Cohen und V.Heine, Phys.Rev. 122, 1821 (1960)

4) C.Herring, Phys.Rev. 57, 1169 (1940)

5) C.Herring und A.G.Hill, Phys.Rev. 58, 132 (1940)

6) V.Heine und M.L.Cohen und V.Heine, Sol.St.Phys. 24, 1 (1970)

7) I.V.Abarenkov und V.Heine, Phil.Mag. 12, 529 (1965)

8) A.O.E.Animalu und V.Heine, Phil.Mag. 12, 1249 (1965)

9) N.W.Ashcroft, Phys. Lett. 23, 48 (1966)

10) N.W.Ashcroft und D.C.Langreth, Phys.Rev. 155, 682 (1966)

11) N.W.Ashcroft, J.Phys.C. (Proc.Phys.Soc.) 1, 232 (1968)

12) F.Herman und S.Skillman, "Atomic Structure Calculations", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1963)

13) M.Schlüter, J.R.Chelikowsky, S.G.Louie und M.L.Cohen, Phys.Rev.Lett 34, 1385 (1975) und Phys.Rev. B12, 4200 (1975)

14) S.G.Louie und M.L.Cohen, Phys.Rev.Lett. 35, 866 (1975)

15) S.G.Louie, M.Schlüter, J.R.Chelikowsky und M.L.Cohen, Phys.Rev. B13, 1654 (1976)

16) J.C.Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids", McGraw-Hill, New York, 1967; Kap.1 in Bd. IV, Kap.11 in Bd. III

17) K.Schwarz, Phys.Rev. B5, 2466 (1972); Chem.Phys. 7, 94 und 7, 100 (1975); Theor.Chim.Acta 34, 225 (1974)

18) K.M.Ho, S.G.Louie, J.R.Chelikowsky und M.L.Cohen, Phys.Rev. B15, 1755 (1977) und darin enthaltene Literaturhinweise

19) A.O.E.Animalu, Phys.Rev. B8, 3542 (1973); 8, 3555 (1973); 10, 4964 (1974)

20) B.A.Oli und A.O.E.Animalu, Phys.Rev. B13, 2398 (1976)

21) W.A.Harrison, Phys.Rev. 181, 1036 (1969)

22) J.A.Moriarty, Phys.Rev. B1, 1363 (1970); 5, 2066 (1972)

23) J.C.Upadyaya und O.P.Sharma, Sol.St.Comm. 21, 149 (1977)

24) O.P.Kulshrestha und J.C.Upadyaya, Phys.Rev. B13, 1861 (1976)

25) D.Y.Kuan, S.R.Shenoy und N.C.Halder, Phys.Rev. B16, 1735 (1977)

26) J.C.Slater, Int.J.Quant.Chem.Symp. 7, 523 (1973)
und auf dem hierin vorgeschlagenen "double α"-Modell beruhende eigene Kontrollrechnungen

27) R.Latter, Phys.Rev. 99, 510 (1955)

28) C.E.Moore, Circ.U.S.Natl.Bur.Stand. 2, 467 (1952)

29) P.O.Löwdin, J.Chem.Phys. 19, 1396 (1951)

30) R.A.Deegan und W.D.Twose, Phys.Rev. 164, 993 (1967)

31) L.F.Mattheiss, Phys.Rev. B1, 373 (1970)

32) R.N.Euwema, Phys.Rev. B4, 4332 (1971)

33) C.Y.Fong und M.L.Cohen, Phys.Lett. 44A, 375 (1973)

34) W.E.Pickett und P.B.Allen, Phys.Lett. 48A, 91 (1974);
Phys.Rev. B11, 3599 (1975)

35) J.R.Anderson, D.A.Papaconstantopoulos und B.M.Klein, Phys.Rev. B15, 3685 (1977)

36) L.L.Boyer, D.A.Papaconstantopoulos, J.W.McCaffrey und J.E.Schirber, Phys.Rev. B7, 5115 (1973)

37) N.Eliashar und D.D.Koelling, Phys.Rev. B13, 5362 (1976);
Phys.Rev. B15, 3520 (1977)

38) G.S.Painter, J.S.Faulkner und G.M.Stocks, Phys. Rev. B9, 2448 (1974)

39) R.A.Pollak, C.C.Tsuei und R.W.Johnson, wird veröffentlicht

40)* Th. Starkloff und J.D.Joannopoulos, Phys.Rev. B (im Druck)

41) O.Madelung und J.Treusch, "The Physics of Se and Te", W.C.Cooper,Ed., Pergamon Press, Oxford, 1969

42) P.Grosse, "Springer Tracts in Modern Physics", Vol.48, G.Hohler,Ed., Springer Verlag, Berlin, 1969

43) J.Treusch und R.Sandrock, phys.stat.sol. 16, 487 (1966)

44) R.Kramer und P.Thomas, phys.stat.sol. 26, 151 (1968)

45) R.Sandrock, Phys.Rev. 169, 642 (1968)

46) K.Maschke, phys.stat.sol. (b), 47, 511 (1971)

47) M.Schlüter, J.D.Joannopoulos und M.L.Cohen, Phys.Rev.Lett. 33, 89 (1974)

48) J.D.Joannopoulos, M.Schlüter und M.L.Cohen, Phys.Rev. B11, 2186 (1975)

49) W.E.Rudge, C.D.Chekroun und I.B.Ortenburger, Bull.Am.Phys.Soc. 18, 350 (1973)

50) J. von Boehm und P.Krusius, Int.J.Quant.Chem. 8, 395 (1974);
P.Krusius, J. von Boehm und T.Stubb, phys.stat.sol. (b) 67, 551 (1975)

51) P.Nielsen, Phys.Rev. B10, 1673 (1974); Phys.Rev. B6, 3739 (1972)

52) I.Chen, Phys.Rev. B7, 3672 (1973); Phys.Rev. B2, 1053 (1970)

53) J.D.Joannopoulos und M.Kastner, Sol.St.Comm. 17, 221 (1975)

54) M.Kastner und R.R.Forberg, Phys.Rev.Lett. 36, 740 (1976)

55) R.R.Forberg, S.M.Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1977 unveröffentlicht

56) G.Weiser und J.Stuke, phys.stat.sol. (b) 45, 691 (1971)

57) W.Lingelbach, J.Stuke, G.Weiser und J.Treusch, Phys.Rev. B5, 243 (1972)

58)* J.D.Joannopoulos, Th.Starkloff und M.Kastner, Phys.Rev.Lett. 38, 660 (1977)

59) N.J.Shevchik, M.Cardona und J.Tejeda, Phys.Rev. B8, 2833 (1973)

60) H.Wendel, R.M.Martin und D.J.Chadi, Phys.Rev.Lett. 38, 656 (1977)

61) D.R.McCann, L.Cartz, R.E.Schmunk und Y.O.Harker, J.Appl.Phys. 43, 1432 (1972);
D.R.McCann und L.Cartz, J.Appl.Phys. 43, 4473 (1972)

62) L.F.Vereshagin, S.S.Kabalkina und B.M.Shulenin, Dokl.Akad.Nauk. 165, 297 (1965) [Sov. Phys. Dokl. 10, 1053 (1966)]

63) P.W.Bridgman, Proc.Am.Acad.Sci. 60, 366 (1925) und 74, 425 (1942)

64) A.K.Singh und G.C.Kennedy, J.Phys.Chem.Solids 35, 1545 (1974)

65) S.Tutihasi und I.Chen, Phys.Rev. 158, 623 (1967)

66) E.Mohler, J.Stuke und G.Zimmerer, phys.stat.sol. 22, K49 (1967)

67)* Th.Starkloff und J.D.Joannopoulos, Phys. Rev. B (im Druck)

68) P.Unger und P.Cherin, siehe Ref.41, S.223

69) J.C.Jamieson und O.B.McWhan, J.Chem.Phys. 43, 1149 (1965)

70) R.Keller, W.B.Holzapfel und H.Schulz, private Mitteilung

71) L.J.Neuringer, Phys.Rev. 113, 1495 (1959)

72) W.Becker, W.Fuhs und J.Stuke, phys.stat.sol. (b) 44, 147 (1971)

73) A.Koma, T.Tani und S.Tanaki, phys.stat.sol. (b) 66, 669 (1974)

74) G.Dresselhaus, private Mitteilung

75) M.Schlüter, J.D.Joannopoulos, M.L.Cohen, L.Ley, S.Kowalczyk, R.A.Pollak und D.A.Shirley, Sol.St.Comm. 15, 1007 (1974)

76) S.Tutihasi, G.G.Roberts, R.C.Keezer und R.E.Drews, Phys.Rev.177, 1143 (1969)

77) P.Bammes, R.Klucker, E.E.Koch und T.Tuomi, phys.stat.sol. (b) 49, 561 (1972)

78) J.Stuke, siehe Ref.41, S.14

79) P.W.Bridgman, Proc.Am.Acad.Arts Sci. 81, 169 (1952)

80) A.S.Balchan und H.G.Drickamer, J.Chem.Phys. 34, 1948 (1961)

81) S.S.Kabalkina, J.F.Vereshagin und B.M.Shulenin, Zh.Eksperim. i Theor. Fiz. 45, 2073 (1963); [Sov.Phys. - JETP 18, 1422 (1964)]

82) D.R.McCann und L.Cartz, J.Chem.Phys. 56, 2552 (1972)

83) J.Wittig, J.Chem.Phys. 58, 2220 (1973)

84) G.C.Vezzoli, Z.Kristallogr. 134, 305 (1971)

85)* Th.Starkloff und J.D.Joannopoulos, J.Chem.Phys. (im Druck)

86) Da kein Meßwert für u bei 140 kbar vorliegt, wurde u in der Näherung einer konstanten Bindungslänge bestimmt.

87) H.L.Suchan, S.Wiederhorn und H.G.Drickamer, J.Chem.Phys. 31, 355 (1959).

Lebenslauf

26.2.1951	geboren in Darmstadt, Hessen
1957-1959	Volksschule Jugenheim a.d.Bergstr.
1959-1969	Gesamtschule Schuldorf Bergstraße
4.6.1969	Reifeprüfung
WS 1969/70	Beginn des Physikstudiums an der Philipps-Universität Marburg
WS 1971/72	Vordiplom
WS 1973/74	Fächerprüfung, anschließend Diplomarbeit: "Elektronische Eigenschaften der Cd-Chalkogenide"
1.9.1975	Diplom
WS 1975/76 - SS 1977	Fulbright-Stipendiat am Massachusetts Institute Technology, Cambridge, Mass.

Mein Dank an dieser Stelle gilt allen, die mich beim Zustandekommen dieser Arbeit mit fachlichen Diskussionen und persönlichen Ermutigungen immer wieder unterstützt haben. Insbesondere mein Betreuer, Prof. John D. Joannopoulos, hat mit seinem fortwährenden Interesse und Optimismus viel zum Gelingen der Arbeit beigetragen. Auch den Mitarbeitern seiner Arbeitsgruppe am M.I.T., Gene Mele, Bob Laughlin, Bill Pollard und David Vanderbilt sowie Prof. Reed McFeely, möchte ich für das hervorragende Arbeitsklima und die vielen anregenden Gespräche danken. Klärende Diskussionen mit Prof. Marc Kastner und Prof. Keith H. Johnson werden dankbar anerkannt.

Ich danke den Herren Prof. Dr. O. Madelung und Prof. Dr. P. Thomas für die Ermöglichung dieser Arbeit.

Der Fulbright-Kommission in Deutschland bin ich für die Verleihung des Stipendiums, das zu meinem Aufenthalt am Massachusetts Institute of Technology führte, und Prof. Joannopoulos für finanzielle Unterstützung während und zur Durchführung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

City Schnelldruck, Marcusstraße 10, 8700 Würzburg